ББК 35.61
О 40
УДК 661.71+665.65(075.8)

Рецензенты:
проф. В. С. ТИМОФЕЕВ, проф. О. Н. ТЕМКИН

Одабашян Г. В., Швец В. Ф.

О 40 Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учеб. пособие для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1992. — 240 с.: ил.
ISBN 5—7245—0390—5

Описаны лабораторные реакторы и установки для исследования химических процессов, подробно разобраны конкретные примеры исследования химических процессов и приемы обработки экспериментальных данных. Приведены задачи на построение кинетических моделей по экспериментальным данным. Описаны методики исследования свыше пятидесяти реакций органического синтеза в лабораторных реакторах и установках различного типа.

Предназначена для студентов старших курсов химико-технологических вузов, специализирующихся в области химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Может быть полезна работникам научно-исследовательских и заводских химических лабораторий.

О $\frac{280310000-039}{050(01)-92}$—39—92 ББК 35.61

Учебное издание

ОДАБАШЯН Горюн Ваграмович, ШВЕЦ Валерий Федорович

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ОСНОВНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО И НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Редактор *Г. И. Белан,* художественный редактор *К. К. Федоров,* технический редактор *Л. Н. Богданова,* корректор *Н. Б. Желтова*

ИБ № 2603

Сдано в набор 17.05.91. Подписано в печать 23.09.91. Формат 60×90[1]/16. Бум. тип. № 2. Гарнитура «Литературная». Печать высокая. Усл. печ. л. 15,0. Усл. кр.-отт. 15,0. Уч.-изд. л. 16,41. Тираж 4200 экз. Заказ 979. Цена 3 р. 40 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», 107076, Москва, Стромынка, 21, корп. 2.

Московская типография № 11. Министерство печати и массовой информации РСФСР. 113105, Москва, Нагатинская ул., д. 1.

ISBN 5—7245—0390—5

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие 6

Глава 1. Организация работы в лаборатории 8

1.1. Общие правила 8
1.2. Меры предосторожности при работе 9
1.3. Меры по предотвращению пожаров 14
1.4. Оказание помощи при несчастных случаях 15

Глава 2. Работа с газами, определение физических свойств и методы разделения и анализа продуктов реакции 16

2.1. Свойства газов 16
2.2. Работа с газовыми баллонами и газометрами 18
2.3. Измерение скорости газового потока 24
2.4. Измерение и регулирование температуры 28
2.5. Перегонка и ректификация 31
2.6. Газохроматографический анализ 42
2.7. Определение плотности жидких веществ и газов 49
2.8. Определение показателя преломления 54
2.9. Определение температуры плавления 56
2.10. Определение функциональных чисел 57
2.10.1. Бромное число 57
2.10.2. Кислотное число 58
2.10.3. Эфирное число 59
2.10.4. Гидроксильное число 60
2.11. Определение содержания карбонильных групп 61
2.12. Определение содержания органических гидропероксидов 62
2.13. Определение содержания ароматических углеводородов 63
2.14. Определение омыляемого хлора 64
2.15. Определение общего хлора 65

Глава 3. Лабораторные установки и реакторы для исследования химических процессов 66

3.1. Периодические реакторы 66
3.2. Полупериодические реакторы 68
3.3. Непрерывные реакторы полного вытеснения 71
3.4. Реакторы полного смешения 75
3.5. Специальные установки для исследования кинетики простых реакций 78
3.5.1. Манометрический прибор 79
3.5.2. Волюмометрический прибор 81
3.5.3. Дилатометр 82
3.5.4. Кювета спектрофотометра в качестве реактора 83

Глава 4. Количественное описание химического процесса по экспериментальным данным, полученным на лабораторных установках 84

4.1. Получение исходных данных 84
4.2. Балансовые опыты 87
4.2.1. Конверсия метана 89
4.2.2. Реакция *н*-бутанола с этиленоксидом 91
4.3. Количественное описание селективности 93

4.3.1. Дегидрирование циклогексанола 94
4.3.2. Гидратация пропиленоксида 97
4.3.3. Хлорирование фенола 101
4.4. Проведение кинетических экспериментов и обработка кинетических данных 105
4.4.1. Реакция *н*-бутиламина с акрилонитрилом (дилатометрический метод) 106
4.4.2. Реакция анилина с этиленоксидом (манометрический метод) 113
4.4.3. Газофазное дегидрохлорирование дихлорэтана в реакторе полного вытеснения 118
4.4.4. Гетерогенно-каталитическое дегидрохлорирование 1,1,2,2-тетрахлорэтана в проточно-циркуляционном реакторе 124

Глава 5. Задачи на построение кинетических моделей по экспериментальным данным 127

5.1. Некаталитические и гомогенно-каталитические реакции в растворах 128
5.2. Радикально-цепные реакции в растворах 144
5.3. Газофазные реакции в проточных реакторах 150
5.4. Сложные реакции в периодическом реакторе 152
5.5. Ответы на задачи 156

Глава 6. Практические работы по исследованию и количественному описанию процессов органического синтеза 156

6.1. Исследование реакций в периодических реакторах 159
6.1.1. Получение сложных эфиров 160
6.1.2. Реакции β-оксиалкилирования и синтезы на основе α-оксидов 162
6.1.3. Реакции арилизоцианатов со спиртами 166
6.1.4. Эпоксидирование циклогексена гидропероксидом изопропилбензола 167
6.1.5. Эпоксидирование аллилового спирта пероксидом водорода 169
6.1.6. Цианэтилирование спиртов и аминов 170
6.1.7. Гидролиз бензилхлорида 171
6.1.8. Гидролиз эпихлоргидрина 174
6.1.9. Получение *п*-толуолсульфокислоты 176
6.1.10. Изомеризация циклогексана 177
6.2. Исследование реакций в полупериодических реакторах 179
6.2.1. Хлорирование фенолов 179
6.2.2. Хлорирование 1,2-дихлорэтана 181
6.2.3. Получение 1,2-дихлорэтана 182
6.2.4. Получение толуиловых кислот окислением ксилолов . . 184
6.2.5. Синтез терефталевой кислоты 186
6.2.6. Окисление изопропилбензола в гидропероксид 187
6.2.7. Разложение гидропероксида изопропилбензола на фенол и ацетон 188
6.2.8. Алкилирование бензола олефинами 190
6.2.9. Алкилирование фенола изобутиленом 193
6.2.10. Сернокислотная гидратация пропилена 195
6.2.11. Дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана в винилиденхлорид 197
6.2.12. Получение дифенилолпропана 198
6.2.13. Получение пентаэритрита 199
6.2.14. Получение капролактама 201
6.2.15. Получение окиси мезитила 203
6.2.16. Сульфохлорирование парафинов и получение алкилсульфонатов 204
6.2.17. Получение алкилсульфатов 206
6.2.18. Исследование кинетики гидрирования в жидкой фазе . . 208
6.3. Исследование реакций в реакторах непрерывного действия . . 211
6.3.1. Конверсия метана 211
6.3.2. Ароматизация *н*-парафинов C_6—C_8 213

6.3.3. Пиролиз углеводородов 215
6.3.4. Термическое и каталитическое разложение хлоралканов 217
6.3.5. Гидрирование бензола в циклогексан (или фенола в циклогексанол) 218
6.3.6. Дегидрирование этилбензола в стирол 220
6.3.7. Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон . . . 223
6.3.8. Дегидрирование *н*-бутиленов в бутадиен-1,3 224
6.3.9. Дегидратация спиртов 226
6.3.10. Гидратация ацетилена (получение ацетальдегида) . . . 227

Приложения 230

1. Физические константы неорганических веществ, используемых в практикуме 230
2. Физические константы органических веществ, используемых в практикуме 232
3. Осушители и их применение 238
4. Азеотропные смеси некоторых органических веществ с водой . . 239

Рекомендуемый библиографический список 241

ПРЕДИСЛОВИЕ

После выхода в свет первого издания практикума произошли серьезные изменения в содержании основных курсов специальности «технология органических веществ», связанные с необходимостью использования методов математического моделирования для решения современных задач разработки и совершенствования химических процессов промышленного органического синтеза.

Ведущая роль в развитии методов количественного описания химических процессов, основанных на результатах глубокого исследования кинетики и механизма протекающих реакций, принадлежала заведующему кафедрой технологии основного органического и нефтехимического синтеза Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, профессору Николаю Николаевичу Лебедеву, который впервые прочитал в 60-е годы лекционный курс «Теория химических процессов органического синтеза», содержащий систематическое изложение этих методов. Этот курс входит теперь во все учебные планы специальности «технология органических веществ».

На кафедре, которой руководил Н. Н. Лебедев с 1961 г. вплоть до смерти в 1989 г., накоплен большой опыт обучения студентов исследованию количественных закономерностей процессов основного органического и нефтехимического синтеза. Авторы данного учебного пособия, долгие годы работавшие вместе с Николаем Николаевичем на одной кафедре, постарались использовать этот опыт при подготовке второго издания лабораторного практикума. В результате второе издание практически полностью переработано и дополнено разделами, развивающими у студентов навыки самостоятельного планирования экспериментов, получения необходимых количественных характеристик химических процессов, обработки результатов экспериментов, построения математической модели процесса и определения ее параметров.

Методики исследования свыше пятидесяти реакций органического синтеза в реакторах различного типа и варианты задач исследования приведены в главе 6 практикума. Эти задачи включают проведение балансового эксперимента, получение количественного описания селективности процесса, построение его полной кинетической модели или ограничиваются выделением продукта реакции.

Перед выполнением экспериментальных исследований целесообразно предложить студентам серию задач из главы 5 по обработке экспериментальных данных с целью построения

кинетической модели и подбора ее параметров. Для развития у студентов практических навыков не только обработки, но и планирования эксперимента такие задачи можно получать с помощью моделирования кинетического эксперимента на ЭВМ. Для этого в память ЭВМ вводят кинетическую модель, а студент путем самостоятельного задания условий эксперимента получает кинетические зависимости с заранее введенной погрешностью в экспериментально определяемую величину. Такая система успешно используется на кафедре. Для решения задач из главы 5 или задач, полученных путем модельного эксперимента, используются методы и приемы, описанные в учебнике Н. Н. Лебедева, М. Н. Манакова, В. Ф. Швеца «Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза» и частично здесь, в главе 4. Решение задач облегчается применением ЭВМ с пакетом стандартных программ, включающих численное интегрирование систем дифференциальных уравнений кинетики, решение трансцендентных алгебраических уравнений и их систем, подбор параметров алгебраических уравнений по экспериментальным данным нелинейными методами наименьших квадратов (МНК), подбор параметров дифференциальных уравнений нелинейными МНК.

После освоения материала главы 5 студенту можно давать индивидуальное задание на проведение экспериментальных исследований из главы 6. Для их выполнения студенту необходимо ознакомиться с основными приемами работы и мерами безопасности, изложенными в главе 1, и со сведениями для конкретной работы из глав 2—4. Приобретенный опыт при решении задач из главы 5 студенты используют при выборе параметров процесса для запланированных экспериментов и обработки их результатов.

Во втором издании книги главы 1 и 2 написаны Г. В. Одабашяном, главы 4 и 5 — В. Ф. Швецом, главы 3 и 6 — совместно.

Авторы выражают благодарность докт. хим. наук М. Г. Макарову за разработку и реализацию программы моделирования кинетических экспериментов, а также коллективу кафедры химии и технологии основного органического синтеза Московского института тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова за плодотворные дискуссии при обсуждении рукописи.

АВТОРЫ

ГЛАВА 1

ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ

1.1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА

Лаборатория технологии основного органического и нефтехимического синтеза относится к химическим лабораториям с повышенной опасностью, так как в ней выполняют одновременно различные работы с применением горючих, взрывоопасных и токсичных веществ. Поэтому незнание правил по технике безопасности и несоблюдение их, а также невнимательность, неаккуратность или неосторожность в работе могут привести к взрывам, пожарам и соответственно к отравлению, ожогам и иным тяжелым последствиям. В связи с этим для работы в лаборатории основного органического и нефтехимического синтеза допускаются только те студенты, которые изучили и успешно сдали зачет по правилам техники безопасности работы в химической лаборатории.

После сдачи зачета по правилам техники безопасности студент приступает к выполнению работ лабораторного практикума в той последовательности, которая указана в графике. График вывешивается в лаборатории до начала занятий, чтобы студент мог заранее подготовиться к выполнению очередной работы.

В процессе подготовки студент уясняет цель работы, изучает литературу, методики проведения эксперимента и обработки его результатов, выделения и анализа продуктов реакции, меры предосторожности, рисует схему-эскиз будущей экспериментальной установки и составляет план выполнения работы.

В лаборатории при сборке новой или использовании уже собранной установки готовит установку к работе согласно требованиям раздела «Сборка установки и проверка ее герметичности», приведенном в данном практикуме. Показывает преподавателю установку, план выполнения эксперимента, сдает зачет по методике проведения опыта и мерам предосторожности и получает разрешение на выполнение лабораторной работы.

Только после получения у преподавателя разрешения на выполнение работы студент получает у лаборанта или препаратора необходимые реактивы, посуду и приступает к выполнению эксперимента.

В процессе выполнения эксперимента студент постоянно наблюдает за работой установки и поддерживает заданный режим работы. Сведения об отклонениях от заданного режима работы и о предпринятых действиях записывает в лабораторном журнале. В случае невозможности поддержания заданного режима или обнаружения неисправности в работе установки немедленно сообщает преподавателю. В экстренных случаях студент сначала выключает установку, а затем информирует преподавателя о случившемся.

Студенту **запрещается** оставлять работающую установку без присмотра или поручать наблюдение за ней другому студенту без разрешения преподавателя; устранять возникшие неисправности на работающей установке или подключенном к сети электроприборе; выливать в раковину остатки ядовитых, агрессивных и органических веществ; выпускать в атмосферу лаборатории пары этих веществ и остаточные газы из установки; пить воду из лабораторной посуды и принимать пищу в помещении лаборатории.

По окончании работы студент должен выключить установку, отсоединить шнуры электроприборов и электронагревателей от энергосети, закрыть водопроводные и газовые краны (вентили), убрать в специально отведенный шкаф сосуды с реактивами и синтезированными веществами (пробами), снабдив их этикетками с четкими надписями, на которых указать, что находится в сосуде и свою фамилию. Вымыть и высушить химическую посуду и части установки, находившиеся в контакте с реактивами, привести в порядок рабочее место и сдать его лаборанту. Студент может отлучиться или уйти из лаборатории только с разрешения преподавателя.

1.2. МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ ПРИ РАБОТЕ

Многие из органических и неорганических веществ, которые используют в лабораторном практикуме или они образуются в результате выполнения работы, являются токсичными (иногда сильнотоксичными) или агрессивными, легковоспламеняющимися или взрывоопасными (см. табл. 2 и 3). Часто одно и то же вещество может обладать несколькими из этих свойств. Поэтому каждый студент должен хорошо знать свойства веществ, с которыми он будет работать.

Работа с токсичными веществами. Работы с токсичными и неприятно пахнущими веществами проводят только в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой при максимально закрытых створках и при наличии исправного противогаза соответствующей марки (см. табл. 4). Свойства некоторых веществ и их действие на организм человека приведены в табл. 1 (см. также табл. 3).

Следует отметить особую опасность для работающего и окружающих его лиц паров ртути, которые бесцветны и не имеют запаха, но являются сильнодействующим ядом и при длительном вдыхании вызывают тяжелое хроническое отравление. Поэтому при работе с ртутными приборами (манометрами, термометрами и др.) надо соблюдать особую осторож-

Таблица 1. Характеристики некоторых веществ, токсическое действие и ПДК

Вещество	Характеристика вещества и его действие на организм человека	Предельно допустимая концентрация в воздухе, мг/м³
Ацетальдегид CH_3CHO	Бесцветная легколетучая жидкость с резким запахом; раздражает слизистые оболочки и вызывает приступы удушья	5,0
Ацетон C_3H_6O	Бесцветная легковоспламеняющаяся и легколетучая жидкость с характерным запахом; оказывает наркотическое действие	200,0
Бензол C_6H_6	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; легко проникает в организм через кожный покров; нарушает работу кроветворных органов и поражает дыхательные пути. Яд!	5,0
Бром Br_2	Жидкость красно-бурого цвета с сильным своеобразным запахом; раздражает кожу и органы дыхания. Сильный яд!	5,0
н-Бутанол C_4H_9OH	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; оказывает наркотическое действие	10,0
н-Гексан C_6H_{14}	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; оказывает слабое наркотическое действие	180,0
Гидроксид натрия $NaOH$	Белое кристаллическое вещество без запаха; на воздухе легко поглощает влагу и расплывается; при попадании на кожу вызывает тяжелые ожоги	0,5
Гидрохинон $C_6H_4(OH)_2$	Светло-серое кристаллическое горючее вещество; токсичность — см. Фенол	2,0
Дибутилфталат $C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	Бесцветная горючая маслянистая жидкость с характерным запахом; оказывает наркотическое действие. Яд!	0,5
1,2-Дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$	Бесцветная летучая жидкость со сладковатым запахом; действует на печень и почки, вызывает расстройство зрения	10,0
Диэтиловый эфир $C_4H_{10}O$	Бесцветная легколетучая легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; оказывает наркотическое действие, вызывает головокружение, тошноту	300,0
Изопропанол C_3H_7OH	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с запахом, близким к запаху этанола; оказывает наркотическое действие	980,0
Метанол CH_3OH	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с запахом, близким к запаху этанола. Яд! При приеме внутрь вызывает слепоту или смерть	50,0
Оксид фосфора P_2O_5	Белое кристаллическое вещество; раздражает слизистые оболочки. Сильный яд!	1,0

Вещество	Характеристика вещества и его действие на организм человека	Предельно допустимая концентрация в воздухе, мг/м³
н-Пентилацетат $C_5H_{11}COCH_3$	Бесцветная горючая жидкость с приятным запахом; оказывает наркотическое действие	100,0
н-Пентанол $C_5H_{11}OH$	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; оказывает наркотическое действие	10,0
Пероксид водорода H_2O_2	Бесцветная сиропообразная жидкость без запаха, при смешении с органическими веществами взрывается; оказывает сильное раздражающее действие	1,4
Ртуть Hg	Жидкий металл серебристого цвета без запаха; действует на центральную нервную систему, обладает кумулятивным эффектом, особенно опасны пары. Сильный яд!	0,01
Серная кислота H_2SO_4	Бесцветная маслянистая жидкость; раздражает слизистые оболочки, при попадании на кожу вызывает сильные, плохо заживающие ожоги	1,0
Стирол $C_6H_5C_2H_3$	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом, легко полимеризуется; токсичность — см. Бензол	5,0
Терефталевая кислота $C_6H_4(COOH)_2$	Белое кристаллическое вещество с характерным запахом; токсичность — см. Бензол	0,1
Фенол C_6H_5OH	Белое или слегка фиолетовое кристаллическое горючее вещество с характерным запахом; при попадании на кожу вызывает ожоги. Яд!	5,0
Циклогексан C_6H_{12}	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; оказывает наркотическое действие	80,0
Циклогексанол $C_6H_{11}OH$	Бесцветная горючая жидкость с запахом камфоры; оказывает наркотическое действие	200,0
Тетрахлорид углерода CCl_4	Бесцветная жидкость с резким сладковатым запахом; оказывает наркотическое действие, поражает печень и почки. Яд!	20,0
Щавелевая кислота $(COOH)_2$	Белое кристаллическое вещество, без запаха; действует на сердце, вызывает судороги. Яд!	0,1
Этилбензол $C_6H_5C_2H_5$	Бесцветная легковоспламеняющаяся жидкость с характерным запахом; токсичность — см. Бензол	1,0
Этиленгликоль $C_2H_6O_2$	Бесцветная горючая жидкость без запаха; вызывает тошноту и рвоту. Яд!	0,1
Этиленоксид C_2H_4O	Горючий взрывоопасный газ; действует на кровь и органы дыхания; вызывает головную боль, тошноту. Сильный яд!	1,0

ность, не допуская их поломки. Приборы, содержащие ртуть, должны быть надежно закреплены, а под ними размещены ванночки или противни. Разлитую (даже в небольшом количестве) ртуть немедленно и тщательно собирают с помощью стеклянной трубки, которую присоединяют к водоструйному насосу через специальную ловушку. После этого место, где была пролита ртуть, дезактивируют одним из следующих способов: посыпают иодированным углем или порошком серы; обрабатывают раствором 3%-го перманганата калия или 5%-го тетрасульфида натрия (Na_2S_4).

Работа с агрессивными веществами. Работы с агрессивными веществами проводят в резиновых перчатках, защитных очках и под тягой. Следует помнить, что для получения разбавленных растворов серной кислоты концентрированную серную кислоту (или олеум) приливают небольшими порциями при перемешивании к воде, а не наоборот. Растворы готовят в тонкостенных сосудах из фарфора или в сосудах из термостойкого стекла и не допускают сильного разогревания растворов.

При приготовлении растворов щелочей порядок смешения не имеет большого значения, но предпочтительнее добавлять щелочь к воде небольшими порциями, не допуская сильного разогревания раствора.

Категорически запрещается приливать щелочь к кислоте или кислоту к щелочи во избежание взрыва и выброса веществ!

При работе с металлическим натрием следует категорически исключить контакт его с водой или алкилгалогенидами. Натрий с водой реагирует бурно, с возгоранием или выбросом вещества, а в закрытом объеме — со взрывом! С алкилгалогенидами (CCl_4, $CHCl_3$, CH_3CH_2Br, CH_2ClCH_2Cl и др.) натрий также реагирует со взрывом!

Реакции с металлическим натрием проводят, нагревая реакционный сосуд только на песчаной (или масляной) бане либо на электронагревателях с закрытым элементом. Натрий хранят под слоем керосина в толстостенной стеклянной банке с притертой пробкой. Банку помещают в футляр из-жести, выложенный изнутри асбестом. Обрезки и остатки натрия после реакции растворяют небольшими порциями в каком-либо из спиртов (метаноле, этаноле или пропаноле). Инструменты, которые были в контакте с металлическим натрием, обтирают тампоном, смоченным спиртом.

Работа с легковоспламеняющимися и горючими веществами. Работу с легковоспламеняющимися и горючими веществами, как правило, проводят в отдельной секции вытяжного шкафа в отсутствие открытого пламени и электронагревательных приборов с открытым нагревательным элементом. Если эти работы проводят в общем помещении лаборатории, то расстояние до нагревателя должно быть не менее 4 м.

Огнеопасные вещества нагревают под постоянным наблюдением на водяных, масляных, песчаных банях или электронагревателях с закрытым нагревательным элементом, не допуская перегрева. Для спокойного кипения в вещество перед нагреванием опускают несколько небольших кусочков любого инертного пористого материала.

Внимание! Кусочки пористого материала нельзя опускать в жидкость, нагретую до кипения, во избежание бурного вскипания и выброса вещества!

При перегонке жидких огнеопасных веществ с температурой кипения ниже 50 °С приемники для дистиллята охлаждают холодной водой или другими хладоагентами с более низкой температурой. На рабочем месте хранят только такой объем легковоспламеняющегося вещества, который необходим для выполнения очередного опыта.

Работа со взрывоопасными веществами. Особую осторожность соблюдают при работе с пероксидами, гидропероксидами и веществами, которые образуют пероксидные соединения при хранении (простые эфиры, тетрагидрофуран, диоксан и др.) или же дают взрывоопасные концентрации с воздухом в широких пределах (водород, ацетилен и др.). Опасность взрыва возрастает с увеличением концентрации пероксидного соединения. Взрыв возможен от повышения температуры, удара, сотрясения или трения, поэтому пероксидные соединения нельзя хранить в склянках с притертыми пробками.

Работу с веществами, которые могут образовывать пероксидные соединения, начинают только после проверки этих веществ на содержание в них пероксидов. Для этого несколько миллилитров исследуемой жидкости встряхивают с равным объемом раствора иодида калия в разбавленной уксусной кислоте или с подкисленным раствором сульфата железа(II) с последующей добавкой раствора роданида аммония. Появление в первом случае желтой или бурой, а во втором — розовой окраски указывает на присутствие пероксидных соединений. Для разрушения пероксидных соединений жидкость нагревают с порошкообразным гидроксидом калия в круглодонной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником.

Жидкости, в которых могут образоваться пероксидные соединения, для предотвращения взрывов нельзя перегонять досуха. При перегонке таких жидкостей в кубе оставляют не менее 0,2 объема жидкости, взятого для перегонки. Установку собирают в отдельной секции вытяжного шкафа и ограждают ее надежным экраном из органического стекла, чтобы в случае взрыва предотвратить от травмы себя и других людей, находящихся в лаборатории.

Источником взрыва могут быть не только пероксидные соединения, но и горючие газы и пары органических веществ, которые образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Характе-

Таблица 2. Свойства некоторых огнеопасных и взрывоопасных газов и жидкостей

Вещество	Температура, °С		Пределы взрывоопасных концентраций с воздухом, % (об.)	
	вспышки	самовоспламенения	нижний	верхний
	Горючие газы*			
Водород	—	510	4,0	75,0
Метан	—	537	4,9	16,0
Формальдегид	—	430	7,8	73,0
Этилен	—	540	2,7	34,0
Этиленоксид	—	429	3,0	80,0
	Жидкие вещества**			
Ацетон	—18	465	2,2	13,0
Бензол	—11	540	1,4	7,1
1,2-Дихлорэтан	9	413	6,2	16,0
Диэтиловый эфир	—41	164	1,7	49,0
Этилбензол	20	420	0,9	3,9
Этанол	13	404	3,6	19,0

* Взрывоопасны при любых температурах окружающей среды.
** Взрывоопасны, если температура вспышки их паров в смеси с воздухом ниже или равна 45 °С.

ристика некоторых таких газов и жидкостей приведена в табл. 2.

Пределы взрывоопасных концентраций значительно расширяются при переходе от воздуха к кислороду и при повышении температуры. Взрывоопасные смеси особенно легко образуются в замкнутом пространстве (реакционных аппаратах, сосудах для хранения горючих веществ и т. д.).

1.3. МЕРЫ ПО ПРЕДОТВРАЩЕНИЮ ПОЖАРОВ

В химической лаборатории загорания и пожары возникают главным образом из-за несоблюдения или халатного отношения студентов к выполнению правил пожарной безопасности. Эти правила следует строго соблюдать, но одновременно необходимо хорошо знать средства пожаротушения и умело их применять.

В химической лаборатории для тушения пожаров в зависимости от характера загоревшихся веществ и объема пожара применяют различные средства пожаротушения: шерстяную или асбестовую кошму (одеяло), сухой песок, углекислые или пенные огнетушители и воду. Из перечисленных средств для тушения пожаров первые три являются практически универсальными. Ими можно тушить любые источники горения в химической лаборатории. Они очень удобны при тушении небольших очагов пожаров.

Вода и пенные огнетушители являются мощными средствами пожаротушения, но в химической лаборатории их применение ограничено. Водой и пенными огнетушителями нельзя пользоваться для тушения источников горения со щелочными металлами, гидридами металлов, металлорганическими соединениями, карбидом кальция и т. п. Воду нельзя использовать и при горении органических жидкостей, не смешивающихся с ней. Пенным огнетушителем запрещается тушить электропроводы и электроарматуру, находящиеся под напряжением, поскольку струя пены является хорошим проводником электрического тока.

При пожаре нужно действовать быстро и четко, так как очаг горения легче ликвидировать в самом начале его возникновения. Особенно быстрыми должны быть действия при загорании одежды на человеке. Если горящую одежду нельзя быстро сбросить с себя, то надо сразу лечь на пол и перекатываться, чтобы сбить пламя. Окружающим следует набросить на загоревшегося шерстяное или асбестовое одеяло и, если необходимо, облить водой.

Внимание! В горящей одежде нельзя бежать, так как при этом горение усиливается.

Если человек, на котором загорелась одежда, растерялся и побежал, его следует немедленно остановить, опрокинуть на пол и накинуть на него одеяло. При этом нужно следить, чтобы пострадавший не задохнулся.

1.4. ОКАЗАНИЕ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

Каждый студент, работающий в лаборатории, должен уметь оказывать первую (доврачебную) помощь при несчастных случаях себе или пострадавшему, так как быстрая и правильно оказанная первая помощь в значительной степени уменьшает тяжесть последствий. После оказания первой помощи пострадавшего незамедлительно отправляют к врачу.

Меры первой помощи при наиболее характерных для химической лаборатории несчастных случаях.

1. При ранениях (порезах) края раны осторожно смазывают иодной настойкой и накладывают стерильную повязку. При сильных кровотечениях выше раны накладывают жгут и пострадавшего немедленно отправляют в поликлинику или вызывают врача. **В этом случае рану нельзя промывать водой!**

2. При термических ожогах на обожженное место накладывают примочку, смоченную 5%-м раствором $KMnO_4$ или этанолом, а затем смазывают мазью от ожогов.

3. При ожогах кислотами или щелочами обожженное место быстро промывают струей воды под краном или душем, а затем обрабатывают:

при ожогах кислотами — 3%-м водным раствором карбоната натрия;

при ожогах щелочами — 1%-м раствором уксусной кислоты.

4. При попадании кислот или щелочей в глаза, что является особенно опасным, глаза немедленно промывают большим количеством воды из-под крана, а затем обрабатывают:

при попадании кислот — 3%-м водным раствором гидрокарбоната натрия;

при попадании щелочей — насыщенным водным раствором ортоборной кислоты.

После этого независимо от степени поражения глаз пострадавшего отправляют к врачу.

5. При отравлении химическими веществами пострадавшего немедленно выводят (при тяжелом отравлении — выносят) на свежий воздух, освобождают от стесняющей одежды, но предохраняют тело от охлаждения. При отравлении парами брома или хлора дают вдыхать сильно разбавленный аммиак или кислород. При остановке дыхания немедленно приступают к искусственному дыханию и продолжают его до прихода врача.

6. При поражении электрическим током немедленно выключают рубильник. При остановке дыхания у пострадавшего немедленно приступают к искусственному дыханию и продолжают его до прихода врача.

Следует помнить: жизнь пострадавшего часто зависит от своевременного и правильного проведения искусственного дыхания!

В каждой химической лаборатории в специальной аптечке должны находиться все средства для оказания первой помощи.

ГЛАВА 2

РАБОТА С ГАЗАМИ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ И АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

2.1. СВОЙСТВА ГАЗОВ

При выполнении работ лабораторного практикума и научных исследований в лаборатории часто применяют различные газы. Студентам, приступающим к работе, необходимо знать и строго выполнять правила, обеспечивающие успешную и безопасную работу со сжатыми и сжиженными газами при их получении, хранении и использовании. Особую осторожность

Таблица 3. Свойства газов и их действие на организм человека

Газ	Температура кипения, °С	Плотность по воздуху при 0 °С и 0,1 МПа	Пределы взрывоопасных концентраций с воздухом, % (об.)		ПДК в воздухе, мг/л	Характеристика газа и его действие на организм человека
			нижний	верхний		
Ацетилен C_2H_2	—83,6*	0,9107	2,5 Очень легко при ударе, температуры	80,0 взрывается повышении и давления	0,5	Бесцветный, без запаха (неочищенный ацетилен имеет неприятный запах); оказывает наркотическое действие
Бромид водорода HBr	—66,5	2,8190	—	—	—	Бесцветный, раздражает кожу и слизистые оболочки; ядовит
Бутен-1 C_4H_8	—6,25	1,9336	1,7	9,0	0,1	Бесцветный, с характерным запахом; оказывает наркотическое действие
Водород H_2	—252,8	0,0695	4,0	75,0	—	Бесцветный, без запаха; вызывает удушье при высоких концентрациях
Диоксид азота NO_2	—21,3	—	—	—	0,005**	Красно-бурого цвета, с резким запахом; сильно ядовит
Диоксид серы SO_2	—10,0	2,2635	—	—	0,02	Бесцветный, раздражает слизистые оболочки; ядовит
Диоксид углерода CO_2	—78,5	1,5291	—	—	2,0	Бесцветный, без запаха; оказывает наркотическое действие
Метан CH_4	—161,6	0,5543	4,9	16,0	5,3	Бесцветный, без запаха; оказывает наркотическое действие
Оксид углерода CO	—191,5	0,9670	12,5	74,2	0,03	Бесцветный, без запаха; вызывает головокружение, слабость, тошноту, ядовит
Пропилен C_3H_6	—47,8	1,4504	2,0	11,1	0,5	Бесцветный, с характерным запахом; оказывает наркотическое действие
Сероводород H_2S	—60,7	1,1906	4,3	45,5	0,01	Бесцветный, с неприятным запахом; вызывает головокружение, тошноту, ядовит
Хлор Cl_2	—33,6	3,214	—	—	0,001	Желто-зеленоватого цвета; раздражает дыхательные пути, вызывает отек легких, ядовит
Хлорид водорода HCl	—84,8	1,2686	—	—	0,005	Бесцветный; раздражает слизистые оболочки, ядовит
Этилен C_2H_4	—103,7	0,9740	2,7	34,0	—	Бесцветный, со слабым сладковатым запахом; оказывает наркотическое действие

* Возгоняется.
** В пересчете на N_2O_4.

Таблица 4. Марки промышленных противогазов

Марка	Окраска коробки	Защита
А	Коричневая	От паров органических веществ и их производных
В	Желтая	От кислых газов (SO_2, Cl_2, H_2S, HCl, HCN, оксиды азота и др.)
Г	Желтая и черная	От паров ртути
К	Зеленая	От паров аммиака
КД	Серая	От смеси сероводорода и аммиака
СО	Белая	От оксида углерода
М	Красная	От всех перечисленных выше газов и паров, но с меньшей продолжительностью защитного действия
БКФ	Защитного цвета с белой вертикальной полосой посредине	От кислых газов, дыма и тумана

и аккуратность необходимо соблюдать при работе с ядовитыми газами, такими как хлор, диоксид серы, оксид углерода и др., с взрывоопасными газами (например, водород, метан, ацетилен), а также с кислородом. Свойства используемых в лаборатории газов, предельно допустимые концентрации их в воздухе лабораторных помещений, а также действие газов на организм человека приведены в табл. 3.

Все работы с ядовитыми газами следует проводить в абсолютно герметичной аппаратуре, в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой. Кроме того, вблизи рабочего места всегда должен быть противогаз соответствующей марки (табл. 4).

При работе с кислородом необходимо исключить контакт его с маслами, жирами и другими горючими веществами во избежание самовоспламенения и взрыва.

Отходящие ядовитые газы после прохождения реакционной аппаратуры, как правило, улавливают и нейтрализуют, но в отдельных случаях разрешается при помощи резинового шланга выводить эти газы непосредственно в газоход вытяжного шкафа.

2.2. РАБОТА С ГАЗОВЫМИ БАЛЛОНАМИ И ГАЗОМЕТРАМИ

Газы обычно поступают в лабораторию в стальных баллонах в сжатом или сжиженном состоянии.

Такие газы, как водород, кислород, азот, метан, этилен, обладающие низкой критической температурой, находятся в баллонах в сжатом состоянии под давлением около 15 МПа. Газы, критическая температура которых выше комнатной, например диоксид углерода, пропилен, аммиак, диоксид серы, находятся в баллонах в сжиженном состоянии под давлением, соответствующим парциальному давлению их паров (табл. 5).

Таблица 5. Характеристика газов, находящихся в баллонах в сжиженном состоянии

Газ	Температура, °С		Давление в баллоне при 20 °С, МПа
	кипения	критическая	
Диоксид углерода	—78,5	31,1	5,65
Пропилен	—47,8	91,0	1,40
Аммиак	—33,4	132,4	0,85
Хлор	—33,8	144,0	0,66
Диоксид серы	—10,0	157,5	0,33

Баллоны для сжатых и сжиженных газов, за исключением некоторых специальных случаев, изготовляют из стали. Емкость баллонов бывает различной; в лаборатории чаще всего применяют баллоны емкостью 5, 20 и 40 л. Все баллоны со сжатыми и сжиженными газами, кроме баллонов с химически инертными газами (например, азот, гелий), хранят вне лаборатории в специальных шкафах. Газы подают в лабораторию на распределительные устройства по трубопроводам малого диаметра (5—10 мм). В особых случаях разрешается временно держать в лаборатории баллоны со сжиженными газами емкостью не более 5 л.

Баллоны любой емкости и для любого газа, кроме ацетилена, имеют одинаковую конструкцию (рис. 1) и отличаются лишь устройством выпускных вентилей, которые изготовлены из бронзы или стали в зависимости от того, для какого газа они предназначены. Вентиль для баллонов со сжатым газом (рис. 2) служит только для открывания и закрывания баллонов. Скорость отбираемого газового потока из таких баллонов регулируют с помощью газового редуктора (рис. 3) или игольчатого вентиля (рис. 4).

Конструкция вентиля для баллонов со сжиженными газами (рис. 5) позволяет не только подавать газ из баллона или прекращать его подачу, но и грубо регулировать скорость отбора газа.

Баллоны со сжиженными газами иногда снабжают сифонными трубками (см. рис. 1, *б*). Для отбора газа

Рис. 1. Баллоны для сжатых (*а*) и сжиженных (*б*) газов:
1 — корпус; *2* — горловина; *3* — вентиль; *4* — колпак; *5* — башмак; *6* — сифонная трубка

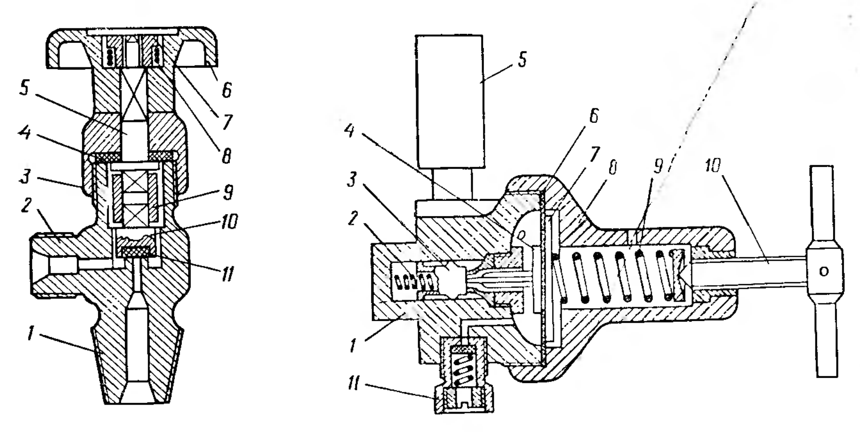


Рис. 2. Вентиль баллона для сжатого газа:
1 — корпус вентиля; 2 — боковой штуцер; 3 — гайка сальника; 4, 11 — прокладки; 5 — шпиндель; 6 — маховичок; 7 — гайка маховичка; 8 — пружина; 9 — передаточная муфта; 10 — клапан

Рис. 3. Газовый редуктор:
1 — корпус; 2 — возвратная пружина; 3 — клапан; 4 — толкатель; 5 — манометр низкого давления; 6 — мембрана; 7 — диск нажимной; 8 — крышка корпуса; 9 — пружина; 10 — установочный винт; 11 — предохранительный клапан

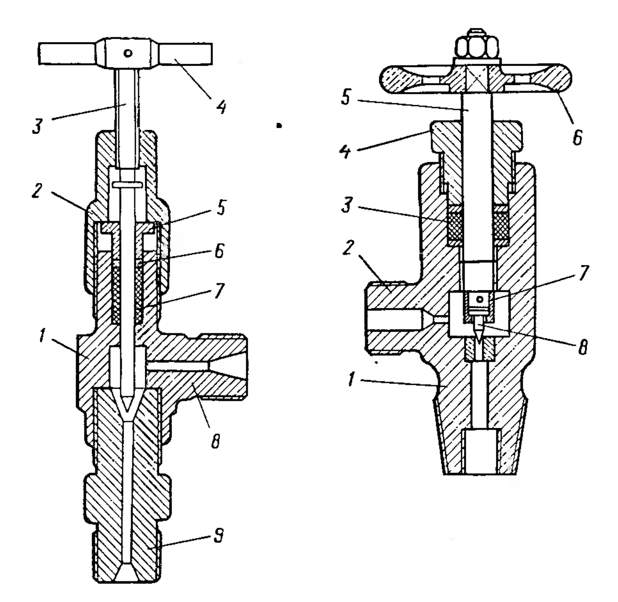


Рис. 4. Игольчатый вентиль:
1 — корпус; 2 — гайка сальника; 3 — шпиндель; 4 — рычаг; 5 — муфта; 6 — шайба; 7 — сальниковая набивка; 8 — боковой штуцер; 9 — переходная муфта

Рис. 5. Вентиль баллона для сжиженного газа:
1 — корпус; 2 — боковой штуцер; 3 — сальник; 4 — гайка сальника; 5 — шпиндель; 6 — маховичок; 7 — соединительная муфта; 8 — клапан

баллоны ставят на специальные подставки вентилем вниз. При таком положении баллона обеспечивается плавное регулирование скорости газового потока.

Боковой штуцер *2* вентиля баллонов с горючими газами (водородом, метаном, этиленом и др.) изготовляют с левой резьбой, чтобы исключить случайное присоединение к ним редукторов или трубопроводов, предназначенных для воздуха, кислорода и др. Кроме того, все баллоны окрашивают в разные цвета, снабжают надписями и отличительными знаками в соответствии со стандартом, установленным в СССР (табл. 6).

Вентили газовых баллонов (см. рис. 2, 5) не предназначены для регулирования скорости потока газа, поэтому при отборе газа такие вентили открывают полностью до упора, а скорость отбора газа регулируют газовым редуктором (см. рис. 3) или игольчатым вентилем (см. рис. 4). Если баллон снабжен газовым редуктором, то манометр высокого давления на редукторе при отборе газа должен показывать давление в баллоне. Открыв вентиль, осторожно открывают газовый редуктор и устанавливают необходимую скорость газового потока. Манометр низкого давления на газовом редукторе используют в тех случаях, когда газ из баллона нужно подавать под определенным давлением.

При подаче газа в приборы и аппараты из стекла, которые не рассчитаны для работы под давлением, между газовым редуктором (или игольчатым вентилем) и прибором необходимо на газовой линии ставить предохранительный клапан или предохранительный гидравлический затвор (рис. 6). Установка клапана или затвора обеспечивает свободный выход газа при повышении давления в системе сверх предусмотренного и тем самым предохраняет приборы от повреждений.

Для прекращения отбора газа из баллона сначала закрывают газовый редуктор или игольчатый вентиль, отсоединяют

Таблица 6. Стандартная окраска баллонов, надписи и отличительные знаки

Назначение баллона	Цвет окраски	Текст надписи	Цвет надписи	Цвет полосы
Азот	Черный	Азот	Желтый	Коричиевый
Аммиак	Желтый	Аммиак	Черный	—
Ацетилен	Белый	Ацетилен	Красный	—
Водород	Темно-зеленый	Водород	Красный	—
Кислород	Голубой	Кислород	Черный	Черный
Диоксид серы	Черный	Сернистый ангидрид	Белый	Желтый
Диоксид углерода	Черный	Углекислота	Желтый	—
Хлор	Защитный	—	—	Зеленый
Этилен	Фиолетовый	Этилен	Красный	—
Остальные горючие газы	Красный	Наименование газа	Белый	—

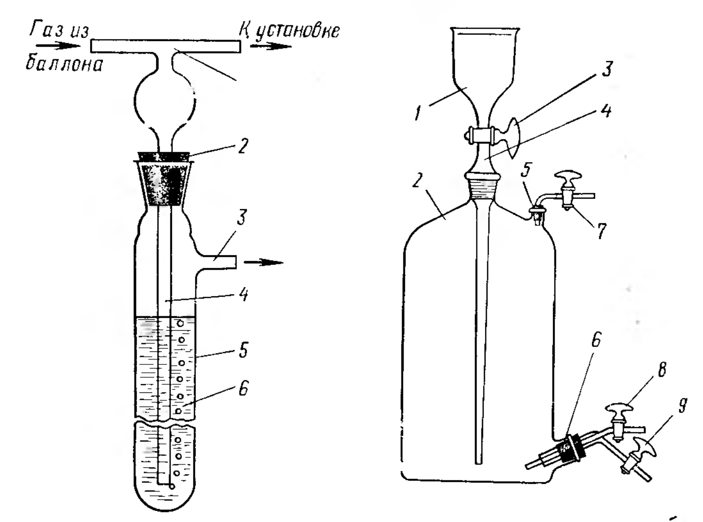


Рис. 6. Предохранительный гидравлический затвор (моностат):

1 — тройник; *2* — резиновая пробка; *3* — трубка для выхода газов; *4* — центральная трубка; *5* — цилиндрический сосуд; *6* — затворная жидкость

Рис. 7. Стеклянный газометр:

1 — напорная воронка; *2* — бутыль; *3* — кран напорной воронки; *4* — сточная трубка; *5*, *6* — тубусы; *7—9* — краны

газовую линию от прибора, затем закрывают вентиль баллона, выпускают остаточный газ из газового редуктора или игольчатого вентиля и снова их закрывают.

Запрещается при закрывании вентилей баллонов применять ключи или иные приспособления. Вентили газовых баллонов закрывают только вручную!

Сжатые и сжиженные газы нельзя выпускать из баллонов полностью; избыточное давление в использованных баллонах должно оставаться не менее 0,1 МПа.

Для сбора, хранения и измерения небольших объемов газа (до 20 л) в химической лаборатории пользуются обычно стеклянными газометрами с напорной воронкой. На рис. 7 изображен один из типов стеклянных газометров, который состоит из большой напорной воронки *1* и бутыли *2*. Напорная воронка снабжена краном *3*, сточной трубкой *4* и шлифом для соединения с горловиной бутыли.

Бутыль газометра имеет два тубуса *5* и *6*. В верхний тубус *5* вставлена трубка с краном для выпуска газа. Нижний тубус *6* снабжен двумя трубками с кранами, концы трубок должны доходить почти до дна бутыли. Одна из трубок служит для входа газа, а другая — для стока затворной жидкости.

В качестве затворной жидкости используют воду или насыщенный водный раствор хлорида натрия (для уменьшения

растворимости газов). На внешней поверхности бутыли наклеивают полоску миллиметровой бумаги с нанесенной на ней градуировкой объема газометра.

Перед заполнением газом газометр наполняют затворной жидкостью. Для этого открывают краны *3* и *7*, а краны *8* и *9* оставляют закрытыми и через напорную воронку наливают воду до крана *7*. Кран *7* закрывают, а для выпуска остатка воздуха из верхней части бутыли заполняют напорную воронку на $^3/_4$ затворной жидкостью и приподнимают воронку, чтобы в шлифе образовалась небольшая щель. По достижении затворной жидкостью уровня шлифа напорную воронку быстро опускают. Для вытеснения остатков воздуха из сточной трубки напорной воронки к трубке верхнего тубуса с помощью резинового шланга достаточной длины присоединяют обычную лабораторную воронку емкостью на 300 мл, заполняют ее затворной жидкостью, приподнимают выше напорной воронки и открывают кран 7. После вытеснения воздуха краны *3* и *7* закрывают, а лабораторную воронку отсоединяют.

Заполнив газометр затворной жидкостью, протирают его фильтровальной бумагой и проверяют герметичность. Для этого напорную воронку заполняют затворной жидкостью, открывают кран *3* и оставляют его открытым на 5—10 мин при закрытых кранах *7*, *8* и *9*. Если в течение этого времени жидкость не проникает через шлифовые и пробковые соединения, то газометр герметичен под небольшим давлением. Затем закрывают кран *3* и открывают краны *8* и *9*; если и в этом случае по истечении 5—10 мин вода не будет вытекать из газометра, газометр герметичен.

Для заполнения газометра газом закрывают краны *3* и *7*. Одну из трубок, вставленных в нижний тубус, при помощи резинового шланга соединяют со сливом, а другую — с газоподводящей линией. Открывают краны *8* и *9*, газ набирают с такой скоростью, чтобы жидкость вытекала из газометра спокойной струей. Газометр считается заполненным полностью, когда конец сливной трубки находится под слоем жидкости высотой не менее 20 мм.

После заполнения газометра газом его отсоединяют от линии газа, краны *8* и *9* закрывают, напорную воронку заполняют жидкостью и открывают кран *3* для установления равновесия между давлением газа в бутыли и столбом жидкости, находящейся в напорной воронке и сливной трубке. Выпуск и регулирование скорости газа из газометра осуществляют с помощью крана 7. Для обеспечения равномерной скорости подачи газа в напорной воронке поддерживают постоянный уровень жидкости.

Иногда газометр описанного типа снабжают специальной напорной воронкой (рис. 8), обеспечивающей поддержание постоянного давления газа в газометре в процессе его выпуска.

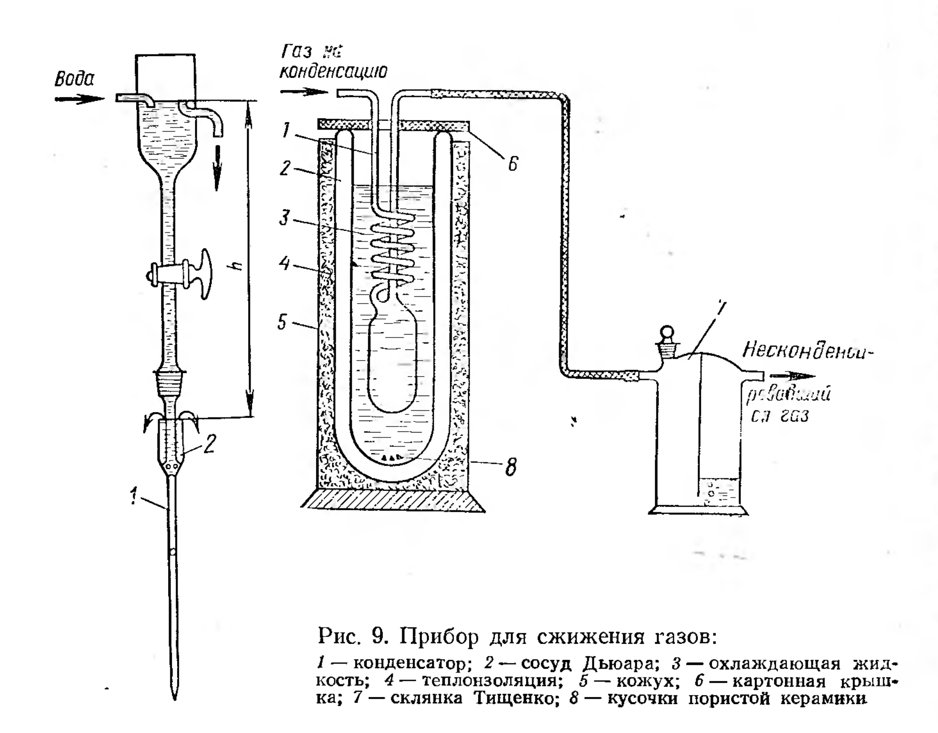


Рис. 9. Прибор для сжижения газов:
1 — конденсатор; *2* — сосуд Дьюара; *3* — охлаждающая жидкость; *4* — теплоизоляция; *5* — кожух; *6* — картонная крышка; *7* — склянка Тищенко; *8* — кусочки пористой керамики

Рис. 8. Напорная воронка для поддержания постоянного давления в газометре:
1 — стеклянная палочка для спокойного стекания жидкости; *2* — подпорный стакан; *h* — постоянное давление, которое создает затворная жидкость

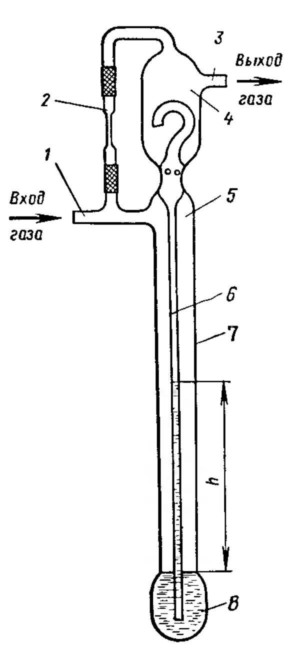
Если в лаборатории при работе с газами возникает необходимость использовать сжиженный газ из открытого сосуда, то удобно применять прибор, схема которого приведена на рис. 9. Он рассчитан на конденсацию и хранение небольших объемов газа с температурой кипения не ниже —30 °С. В приборе можно конденсировать газы с более низкой температурой кипения, но поддерживать необходимую температуру в сосуде Дьюара затруднительно.

2.3. ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ ГАЗОВОГО ПОТОКА

При проведении реакций с участием газа возникает необходимость в точном измерении объема газа, подаваемого в реактор. В химической лаборатории из приборов для измерения скорости газовых потоков (газовых часов, ротаметров, реометров, счетчиков пузырьков и др.) чаще применяют реометры, поскольку они не только позволяют с достаточно высокой точностью измерять скорость газового потока, но и являются весьма компактными и простыми по устройству.

Среди различных конструкций реометров наиболее удачным является реометр, схема которого приведена на рис. 10. Он

Рис. 10. Реометр:
1 — подводящая трубка; *2* — съемный капилляр; *3* — отводящая трубка; *4* — предохранительное расширение; *5* — манометр; *6* — внутренняя трубка; *7* — наружная трубка; *8* — манометрическая жидкость



состоит из подводящей трубы *1*, съемного капилляра *2*, отводящей трубки *3* и манометра *5*.

Манометр состоит из наружной трубки *7* с манометрической жидкостью *8*, соединенной с линией газа перед капилляром, и внутренней трубки *6*, соединенной с линией газа после капилляра. Предохранительное расширение *4* служит для предотвращения выброса манометрической жидкости в линию отходящего газа при резком увеличении скорости газового потока.

Манометр измеряет разность давления *h*, которая возникает при прохождении газа через капилляр. Изменение давления после капилляра обусловлено сопротивлением газовому потоку: чем у́же и длиннее капилляр и чем больше скорость газового потока, тем больше разность давления. Показания реометра зависят от диаметра и длины капилляра, плотности манометрической жидкости и вязкости газа, поэтому реометр перед использованием градуируют по тому газу, для измерения которого он предназначен.

Градуировку реометров можно проводить на установке, схема которой показана на рис. 11. Если реометр необходимо градуировать в расчете на скорость более 20 л/ч, то вместо газометра *5* к схеме присоединяют газовые часы.

Реометр перед включением в схему заполняют манометрической жидкостью, которую подбирают таким образом, чтобы она имела низкое давление пара при температуре измерения, мало растворяла газ и не вступала в химическое взаимодействие с ним. В качестве манометрической жидкости можно использовать подкрашенную воду, серную кислоту, керосин, минеральные масла и ртуть. К отросткам подводящей и отводящей трубок присоединяют чистый сухой капилляр.

После проверки правильности сборки и герметичности всех соединений установки записывают температуру газа, атмосферное давление и приступают к градуировке. Газ, по которому градуируют реометр, пропускают через него с определенной скоростью и выводят через кран *4* в атмосферу для установления постоянной высоты манометрической жидкости. Затем быстрым поворотом крана *4* соединяют реометр с газометром *5*, одновременно открывают кран слива жидкости из га-

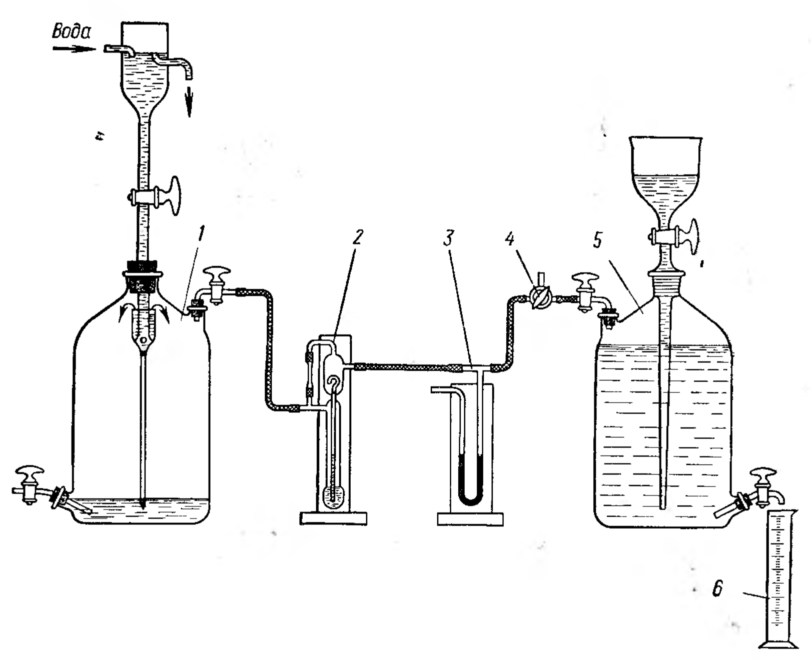


Рис. 11. Установка для градуировки реометров:

1 — газометр постоянного давления; *2* — реометр; *3* — манометр; *4* — трехходовой кран; *5* — газометр; *6* — мерный цилиндр вместимостью 1000 мл

зометра так, чтобы давление в газометре в течение всего опыта было равно атмосферному, что проверяют по показанию манометра *3*. Под сливающуюся из газометра жидкость подставляют мерный цилиндр и одновременно включают секундомер. Через каждые 500 мл вытекшей жидкости записывают показания секундомера и реометра. Измерения повторяют до получения трех близких результатов. Каждый капилляр градуируют не менее чем для четырех различных скоростей газа.

На основании полученных данных строят график, выражающий зависимость скорости газа (в мл/мин) от высоты манометрической жидкости в реометре (в мм).

Следует помнить, что показания реометра будут правильными только для того газа и только для тех температуры и давления, при которых производилась градуировка. При изменении температуры и давления в показания реометра необходимо вносить поправку.

Градуировку реометров можно проводить и на более простой установке (рис. 12), состоящей из газометра постоянного давления *1*, устройства для измерения температуры газового потока *5* и градуируемого реометра *7*. Но в этом случае газометр должен быть снабжен шкалой для точного измерения объема затворной жидкости, поступающей в газометр.

Градуировку проводят следующим образом. Заполняют газометр газом, как описано выше, присоединяют его к реометру через устройство для измерения температуры газового потока и подают затворную жидкость в напорную воронку. Осторожно открывают кран *3* и после прекращения поступления жидкости в газометр приступают к градуировке реометра. Записывают атмосферное давление и давление столба затворной жидкости в напорной воронке. Плавно открывают кран *4* и устанавливают высоту столба жидкости в манометре реометра (см. рис. 9) на таком уровне, какой необходим для получения одной из градуировочных точек. Фиксируют температуру газового потока и измеряют время, за которое в газометр поступило 500 или 1000 мл затворной жидкости. Измерения повторяют до получения трех близких результатов.

Объемы газа, вытесненные из газометра, приводят к нормальным условиям по формуле

$$V_0 = 273V_1\,(P_{атм} + P_1)/[1013\,(273 + t)],$$

где V_0 — объем газа в нормальных условиях, мл; V_1 — объем жидкости, поступившей в газометр, мл; $P_{атм}$ — атмосферное давление, гПа; P_1 — давление, создаваемое затворной жидкостью, гПа; t — температура газового потока, °C.

В тех случаях, когда невозможно провести градуировку по заданному газу, можно воспользоваться градуировкой по воздуху или другому газу и пересчитать показания реометра для

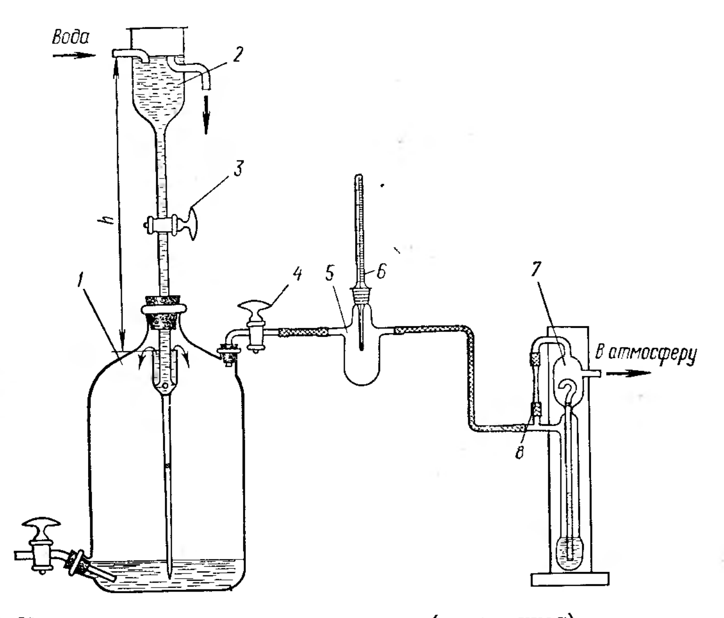


Рис. 12. Установка для градуировки реометра (упрощенная):

1 — газометр; *2* — напорная воронка постоянного давления; *3*, *4* — краны; *5* — устройство для измерения температуры газового потока; *6* — термометр; *7* — реометр; *8* — капилляр

Таблица 7. Коэффициенты динамической вязкости некоторых газов при 20 °С и 0,1 МПа

Газ	$\mu \cdot 10^7$, Па·с	Газ	$\mu \cdot 10^7$, Па·с
Азот	175	Диоксид серы	125
Аммиак	98	Кислород	203
Ацетилен	102	Метан	109
Бутен-1	76	Оксид углерода	175
Водород	88	Пропилен	84
Воздух	181	Хлор	133
Гелий	194	Этилен	101
Диоксид углерода	148		

заданного газа по формуле

$$w_2 = w_1\mu_1/\mu_2,$$

где w_1 — скорость газа, определенная экспериментально; w_2 — скорость заданного газа; μ_1 и μ_2 — коэффициенты динамической вязкости газа, применявшегося для градуировки, и заданного газа соответственно.

В табл. 7 приведены коэффициенты динамической вязкости газов, наиболее часто применяемых в лабораторном практикуме по основному органическому и нефтехимическому синтезу.

2.4. ИЗМЕРЕНИЕ И РЕГУЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

В химической лаборатории для измерения температуры широко используют ртутные термометры в пределах от —30 до 550 °С, спиртовые — от —65 до 65 °С, пентановые — от —180 до 20 °С и др. Эти термометры доступны, просты в обращении и позволяют измерять температуру с точностью до 0,1 °С.

В устройствах для автоматического поддержания заданной температуры используют контактные ртутные термометры и термопары.

Контактный ртутный термометр (рис. 13) имеет две одинаковые шкалы температур. Нижняя шкала с капилляром для ртути устроена точно так же, как у обычного термометра. Внизу шкалы в капилляр впаян неподвижный контакт, который соприкасается со ртутью. Сверху в капилляр вставлен подвижный контакт, который жестко соединен с ползунком винта на верхней шкале. Вращением винта специальным магнитом *5* на головке термометра ползунок с подвижным контактом можно легко перемещать вдоль верхней шкалы. Положение ползунка на верхней шкале определяет температуру, на которой фиксируется конец подвижного контакта в капилляре нижней шкалы. Контакты термометра изолированными медными проводами соединяют с устройством для автоматического поддержания заданной температуры.

Рис. 13. Контактный ртутный термометр:

1 — неподвижный контакт; *2* — подвижный контакт; *3* — медные изолированные провода; *4* — головка; *5* — магнит; *6* — ползунок; *7* — верхняя шкала температур; *8* — нижняя шкала температур

Контактный термометр является датчиком. При нагревании среды до заданной температуры контактный термометр замыкает, а при охлаждении размыкает электрическую цепь малых токов исполнительного механизма. Исполнительный механизм, в свою очередь, выключает или включает обогрев или охлаждение среды, в которую помещен контактный термометр. На рис. 14 приведена принципиальная схема простого электронного устройства для поддержания заданной температуры. Датчиком температуры в устройстве служит контактный термометр. Электронное устройство рассчитано на максимальную мощность нагревательного элемента 500 Вт. Если в электронном устройстве заменить тиристор КУ 202Н на более мощный, то можно регулировать работу и более мощных нагревательных элементов.

Простым и универсальным устройством для измерения и регулирования температуры является термопара, схема которой приведена на рис. 15. Она состоит из двух проволок различного металла (термоэлектродов), одни концы которых сварены (спаяны) вместе (горячий спай), а другие концы при помощи изолированных медных проводов соединены с милливольтметром или прибором, поддерживающим заданную температуру.

Термоэлектроды должны быть изолированы друг от друга, а та их часть, которая погружается в среду для измерения температуры, помещена в карман из фарфора, кварца или термостойкого стекла и тщательно изолирована от контакта со средой.

Места соединения термоэлектродов с медными проводами (холодный спай) при градуировке и измерениях помещают в сосуд Дьюара, где поддерживают температуру 0 °С.

Величина ТЭДС зависит от разности температур между горячим и холодным спаями и природы металлов, из которых изготовлены термоэлектроды термопары.

Характеристики некоторых наиболее часто применяемых

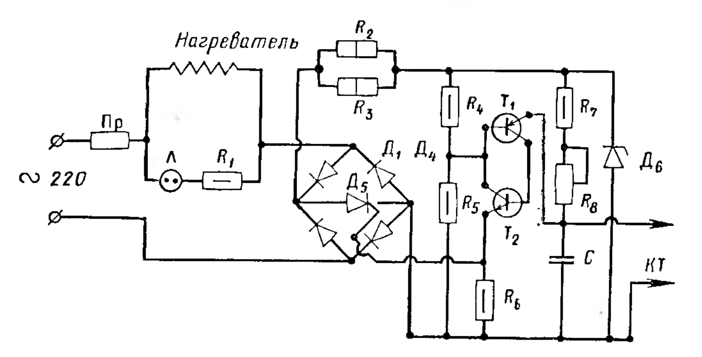


Рис. 14. Электронное устройство для поддержания заданной температуры (Пр — предохранитель 4А; $Д_1$—$Д_4$ — диоды Д 226Б; $Д_5$ — тиристор КУ 202Н; $Д_6$ — стабилитрон Д814Г; T_1 — транзистор МП40; T_2 — транзистор МП37А; С — конденсатор МБМ 0,25—0,5 мкФ; R_1=15 К; R_2, R_3=33 К; R_4=2 К; R_5=10 К; R_6=0,5÷1,0 К; R_7=1 К; R_8=15 К (переменный); Л — неоновая лампа ИНА; КТ — контактный термометр

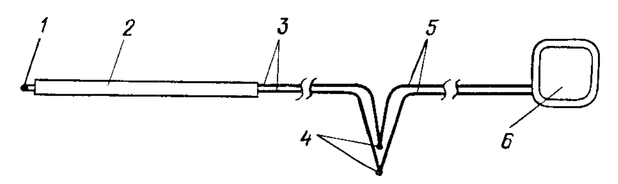


Рис. 15. Устройство термопары:
1 — горячий (измерительный) спай; *2* — фарфоровая двухканальная соломка; *3* — термоэлектроды; *4* — холодный спай; *5* — медные изолированные провода; *6* — милливольтметр или прибор для поддержания заданной температуры

термопар приведены в табл. 8. (В таблице первым указан термоэлектрод с положительным зарядом.)

В химической лаборатории чаще всего используют хромель-алюмелевые термопары, как наиболее стойкие к окислению

Таблица 8. ТЭДС некоторых термопар в милливольтах при 0 °С холодного спая

Термопара	T, °С						Температурный интервал применения, °С
	20	100	300	500	700	900	
Платина — платинородий*	0,115	0,640	2,340	4,210	6,249	8,426	+250÷ +1450
Хромель** — алюмель***	0,88	4,10	12,21	20,64	29,14	37,36	—200÷ +1200
Хромель — копель****	1,31	6,25	22,90	40,15	57,75	—	—50÷ +700
Железо — копель	1,09	5,75	18,10	30,90	44,10	—	—50÷ +800

* Платинородий — 90% Pt, 10% Rh.
** Хромель — 90% Ni, 10% Cr.
*** Алюмель — 95% Ni, 2% Al, 1% Si, 2% Mn.
**** Копель — 56% Cu, 44% Ni.

по сравнению с другими термопарами из неблагородных металлов. Они обладают относительно высокой ТЭДС и могут быть использованы в широких пределах температур.

2.5. ПЕРЕГОНКА И РЕКТИФИКАЦИЯ

Простая перегонка является наиболее быстрым методом разделения смеси жидких веществ. Однако она обеспечивает удовлетворительное разделение только такой смеси, компоненты которой различаются по температурам кипения не менее чем на 80 °С, а для хорошего разделения эта разница должна быть не менее 150 °С. Поэтому простую перегонку обычно используют, например, для отгонки низкокипящего растворителя от реакционной массы или для очистки жидкости, содержащей небольшое количество высококипящих примесей.

На рис. 16 приведена схема установки для простой перегонки. При перегонке веществ, легко поглощающих влагу из воздуха, к отводу аллонжа *5* дополнительно присоединяют хлоркальциевую трубку. Перегонная колба и холодильник должны быть изготовлены из термостойкого стекла. Если температура конденсации отгоняемого вещества выше 160 °С и в случаях, когда вещество при охлаждении кристаллизуется, водяной холодильник заменяют на воздушный. Перед началом перегонки проверяют герметичность всех соединений установки и положение ртутного шарика термометра относительно отводной трубки перегонной колбы. Шарик ртути должен находиться на 1—2 мм ниже отверстия отводной трубки, в противном случае показания термометра не будут соответствовать температуре кипения отгоняемого вещества.

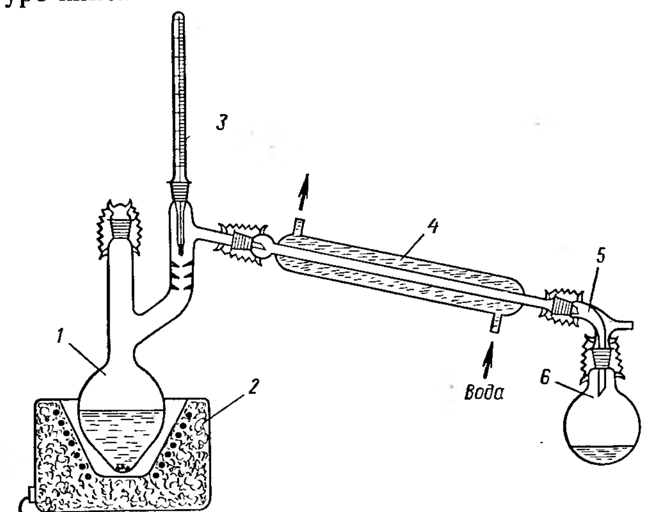


Рис. 16. Установка для простой перегонки:
1 — колба Кляйзена; *2* — электронагреватель или водяная баня; *3* — термометр; *4* — холодильник; *5* — аллонж; *6* — приемник

В перегонную колбу наливают не более двух третей емкости колбы. Перед нагреванием в колбу опускают несколько кусочков инертного пористого материала (керамики, пемзы и т. п.) размером 2—3 мм — «кипелок» — для спокойного кипения жидкости. Колбу нагревают таким образом, чтобы жидкость кипела умеренно, а скорость отбора конденсата составляла 2—3 капли в секунду. Такую скорость перегонки для веществ с температурой кипения выше 60 °С можно обеспечить только при хорошей теплоизоляции колбы. Перегонку прекращают, когда в колбе остается не менее 3 мл жидкости.

Запрещается отгонять жидкость из перегонной колбы досуха!

Ректификация. Этот способ разделения жидких веществ используют тогда, когда разница в температурах кипения разделяемых веществ меньше 80 °С или когда необходимо достичь высокой степени очистки индивидуальных веществ. Ректификацию проводят на ректификационных колонках, что позволяет в один прием разделить жидкую смесь веществ на практически чистые компоненты благодаря интенсивному массо- и теплообмену между парами, поднимающимися по колонке, и жидкостью, стекающей вниз. В результате пары обогащаются легкокипящим компонентом, а жидкость, стекающая в куб колонки, — высококипящим. При достаточной высоте колонки в ее верхнюю часть поднимаются пары только легкокипящего компонента, которые после конденсации в холодильнике разделяются на два потока. Бо́льшая часть конденсата возвращается в колонку на орошение, а меньшая — отбирается в качестве индивидуального вещества.

Степень разделения компонентов смеси зависит от эффективности ректификационной колонки, а именно — от числа теоретических тарелок и флегмового числа.

Высота лучших насадок для лабораторных колонок, эквивалентная одной теоретической тарелке, равняется примерно 2 см. Такая высота насадки обеспечивает достижение равновесия между паром и жидкостью.

Флегмовым числом называют отношение количеств конденсата, возвращаемого в колонку для орошения, к конденсату, отбираемому в качестве индивидуального вещества. При этом степень чистоты отбираемого вещества зависит не только от высоты ректификационной колонки, но и от флегмового числа. Для каждой разделяемой смеси существует свое оптимальное флегмовое число.

Важным фактором для нормальной работы ректификационной колонки является ее теплоизоляция от внешней среды.

На рис. 17 изображена схема установки для периодической ректификации, широко используемой в химической лаборатории. Колонка состоит из центральной трубки *4* с насадкой *3*, головки полной конденсации *5*, средней трубки *2* с электроспиралью для нагрева центральной трубки, наружной тепло-

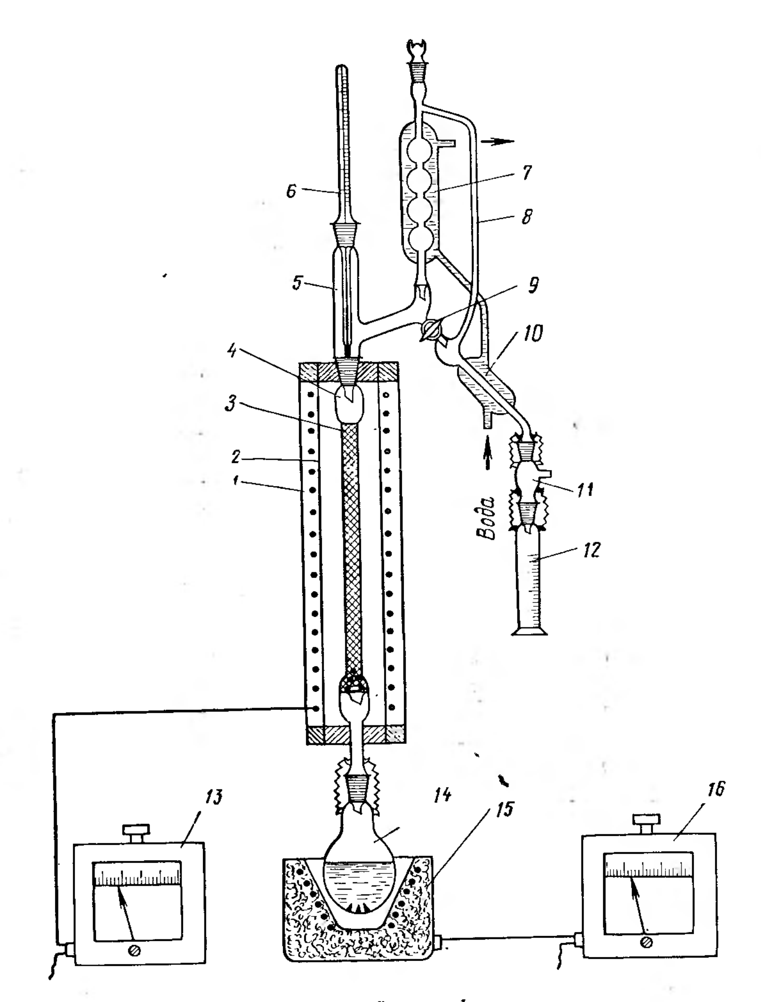


Рис. 17. Установка для периодической ректификации:
1 — наружная теплоизолирующая трубка; *2* — средняя трубка с обмоткой электрообогрева; *3* — насадка; *4* — центральная трубка; *5* — головка полной конденсации; *6* — термометр; *7, 10* — холодильники; *8* — соединительная трубка; *9* — кран; *11* — муфта; *12* — приемник конденсата; *13, 16* — автотрансформаторы; *14* — колба-куб; *15* — электронагреватель

изолирующей трубки *1*. Головка колонки соединяется с центральной трубкой при помощи хорошо притертого шлифа (или припаяна) и служит для полной конденсации паров, поднимающихся из центральной трубки, возврата конденсата в колонку и для регулируемого отбора конденсата. Она снабжена термометром *6* для наблюдения за температурой паров в верхней части колонки, конденсатором *7*, соединительной трубкой *8*, краном *9* для отбора дистиллята, холодильником *10* и переходной муфтой *11*. Ректификационная колонка снабжена приемником дистиллята *12*, колбой-кубом *14*, электронагрева-

телем *15* и автотрансформаторами *13* и *16* для регулирования температуры нагревания центральной трубки и куба.

Лабораторные колонки изготовляют из термостойкого стекла, а в качестве насадок используют стеклянные колечки или витки металлической спирали. Материал насадки должен быть инертным по отношению к разгоняемым продуктам.

Для обеспечения высокой эффективности при данных размерах колонки отношение внутреннего диаметра колонки к диаметру насадки должно лежать в пределах 10—12 и плотность насадки в колонке должна быть по возможности одинаковой.

Перед началом работы ректификационную колонку промывают и просушивают. Для этого в куб колонки на 200 мл наливают 100—120 мл растворителя (ацетона, спирта или петролейного эфира), опускают несколько «кипелок», присоединяют куб к колонке, пускают воду в холодильники головки, включают нагрев куба и добиваются средней интенсивности кипения жидкости при полностью закрытом кране отбора конденсата. Через 15—20 мин усиливают нагрев куба и колонку доводят до режима «захлебывания» (см. ниже). После «захлебывания» колонки обогрев куба прекращают, нагреватель удаляют и дают установке охладиться. После охлаждения установки куб с растворителем удаляют, открывают кран отбора конденсата и через колонку для ее просушки просасывают воздух с помощью водоструйного насоса в течение 15—20 мин. При необходимости промывку колонки повторяют со свежей порцией растворителя. Затем все шлифовые соединения протирают эфиром и слегка смазывают вакуумной смазкой. Особенно аккуратно смазывают кран для отбора дистиллята, чтобы смазка не могла попасть в конденсат.

После промывки и просушки колонки закрывают кран для отбора дистиллята, в куб наливают смесь веществ, подлежащих разделению, и опускают «кипелки». Присоединяют куб к колонке и пускают воду в холодильник и конденсатор. Куб для разгонки подбирают с таким расчетом, чтобы жидкость занимала не более двух третей его объема. Включают нагрев куба и добиваются средней интенсивности кипения жидкости. После закипания жидкости куб и нижнюю открытую часть центральной трубки плотно закрывают асбестовой кошмой для предотвращения конденсации паров в нижней части колонки. Если по истечении 15—20 мин от начала кипения куба пары жидкости не достигнут головки, то включают нагрев центральной трубки. Вначале на спираль нагревателя колонки подают напряжение не более 50 В, если через 15—20 мин пары не достигнут головки, то напряжение увеличивают еще на 10 В, и так до тех пор, пока колонка не выйдет на нормальный режим работы, при этом не допускают перегрева центральной трубки.

Режим колонки считается нормальным, если при бесконечном флегмовом числе он близок к режиму «захлебывания», т. е. когда создаются условия для образования максимально возможной поверхности контакта между жидкостью, стекающей с верха колонки, и паром, поднимающимся из куба, что обеспечивает наиболее благоприятные условия для массо- и теплообмена.

Высокая эффективность работы колонки при нормальном режиме достигается только тогда, когда вся насадка смачивается жидкостью, стекающей из головки в куб. Для сокращения времени полного смачивания насадки жидкостью колонке дают «захлебнуться». Для этого, сохраняя установленный режим нагрева центральной трубки, усиливают нагрев куба, пока над насадкой не соберется столб жидкости высотой 1—2 см. «Захлебывание» колонки наступает тогда, когда количество пара, поступающего из куба в центральную трубку, превышает производительность колонки. Восходящий поток пара препятствует стеканию жидкости в куб. В начале «захлебывания» колонки происходит «зависание» жидкости в трубке, а затем жидкость постепенно скапливается над насадкой.

Для устранения «захлебывания» колонки снижают интенсивность нагревания жидкости в кубе или частично приоткрывают кошму, закрывающую куб и нижнюю часть центральной трубки. Отбор дистиллята начинают только после возвращения колонки к нормальному режиму работы и установления постоянной температуры паров в головке. В большинстве случаев постоянство температуры паров в головке достигается (для колонок с высотой насадки 20—30 см) примерно через 30 мин работы колонки при нормальном режиме. Отбор дистиллята ведут непрерывно, периодически или смешанным способом в мерные цилиндры на 10 мл или в специальные градуированные приемники.

При непрерывном отборе фракции слегка приоткрывают кран для отбора дистиллята, и часть сконденсировавшейся жидкости стекает в приемник. Скорость отбора вещества регулируют таким образом, чтобы температура паров в головке колонки сохранялась постоянной. При переходе от одной фракции к другой флегмовое число, как правило, увеличивают в 1,5—2 раза, уменьшая скорость отбора дистиллята. Увеличение флегмового числа при переходе от одной фракции к другой хотя и приводит к замедлению разгонки, но повышает четкость разделения и уменьшает количество промежуточной фракции.

При периодическом отборе фракций кран для отбора конденсата открывают полностью на 1—5 с, и вся сконденсировавшаяся жидкость стекает в приемник. Затем кран закрывают на время, в течение которого вновь достигается постоянство температуры паров в головке колонки, и т. д. Флегмовое число в этом случае определяется отношением времени работы

колонки с закрытым краном ко времени ее работы с открытым краном и составляет примерно 15—20.

Иногда пользуются смешанным способом отбора дистиллята: перегонку отдельных фракций проводят в режиме непрерывного отбора, а при переходе от одной фракции к другой — периодического, «отжимая» фракцию.

В процессе ректификации по мере отгонки нижекипящего компонента и переходе от одной фракции к другой нормальный режим работы колонки может нарушаться. Чтобы избежать этого, следует постоянно и внимательно наблюдать за работой колонки и при необходимости плавно повышать на-

Дата — . . . . . . $P_{атм}$, кПа . . . . . ., масса перегоняемой жидкости, г — 159,5

Температура паров в головке колонки, °С	Объем дистиллята в приемнике, мл	Суммарный объем дистиллята, мл	Выделенные фракции	
			температура начала и конца кипения, °С	масса, г
69,0	0,0	0,0	69,0—79,5	2,9
72,0	1,0	1,0		
77,0	2,0	2,0		
79,5	3,0	3,0		
79,8	1,0	4,0	79,8—80,1	105,5
80,0	3,0	6,0		
80,0	10,0	13,0		
80,0	10,0	23,0		
80,0	10,0	33,0		
80,0	10,0	43,0		
80,0	10,0	53,0		
80,0	10,0	63,0		
80,0	10,0	73,0		
80,0	10,0	83,0		
80,0	10,0	93,0		
80,0	10,0	103,0		
80,0	10,0	113,0		
80,1	10,0	123,0		
82,0	1,0	124,0	82,0—125,8	5,9
93,0	2,0	125,0		
110,0	3,0	126,0		
120,0	4,0	127,0		
124,0	5,0	128,0		
125,5	1,0	128,0		
125,8	1,0	129,0		
125,8	1,0	130,0		
126,0	5,0	135,0	125,8—126,2	33,2
126,0	10,0	140,0		
126,0	10,0	150,0		
126,0	10,0	160,0		
126,2	10,0	170,0		
126,8	1,0	171,0		
Кубовый остаток			126,8	9,5
Потери при ректификации			—	2,5

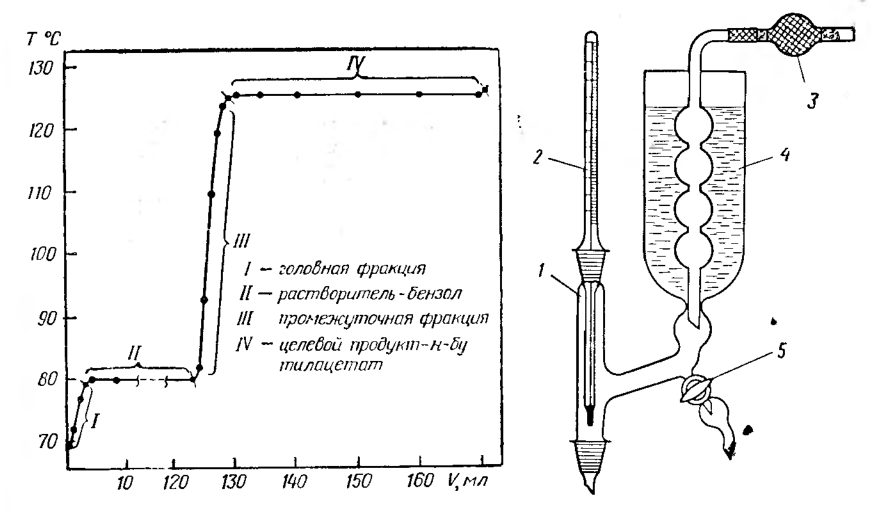


Рис. 18. График ректификации реакционной массы после этерификации *н*-бутанола уксусной кислотой

Рис. 19. Головка для ректификации сжиженных газов:

1 — головка полной конденсации; *2* — термометр; *3* — хлоркальциевая трубка; *4* — охлаждающая жидкость; *5* — кран для отбора дистиллята

грев куба или центральной трубки. На нормальный режим работы колонки могут влиять также колебания напряжения в электросети и изменения температурных условий в лаборатории. Поэтому необходимо напряжение, подаваемое на нагрев куба и центральной трубки, строго поддерживать на заданном уровне, а колонку помещать в таком месте лаборатории, где воздушные потоки незначительны.

При отборе промежуточных фракций температуру паров в головке колонки записывают после каждого отогнанного миллилитра дистиллята.

Порядок записи процесса ректификации приведен на примере перегонки продуктов этерификации *н*-бутанола уксусной кислотой в растворе бензола после нейтрализации, промывки и сушки.

По данным таблицы строят график разгонки (на миллиметровой бумаге). По оси ординат откладывают температуру в °С, а по оси абсцисс — объем дистиллята в мл (рис. 18).

На ректификационной колонке, приведенной на рис. 17, можно разделить вещества и с более низкой температурой кипения (15—25 °С). Для этого электронагреватель *15* заменяют на баню, способную поддерживать в кубе колонки спокойное кипение перегоняемого вещества, а головку *5* — на головку (рис. 19), которую хорошо теплоизолируют. Головку полной конденсации (или дефлегматор) охлаждают любой охлаждающей смесью, способной поддерживать температуру в холодильнике головки на 20 °С ниже температуры кипения пе-

регоняемого вещества. Конденсат отбирают в приемник, который также охлаждают ниже температуры кипения вещества не менее чем на 20 °С.

Перегонку в вакууме применяют для разделения смесей или очистки высококипящих жидких веществ, которые при температуре кипения под нормальным давлением разлагаются, полимеризуются или подвергаются иному химическому превращению. Пониженное давление применяют и в тех случаях, когда в вакууме увеличивается степень разделения компонентов, входящих в состав перегоняемой жидкости.

Принято различать три интервала пониженных давлений:

1) остаточное давление от ~0,1 МПа до 133 Па или от 760 до 1 мм рт. ст. (низкий вакуум);

2) остаточное давление от 133 до 0,133 Па или от 1 до 0,01 мм рт. ст. (средний вакуум);

3) остаточное давление менее 0,133 Па или $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. (высокий вакуум).

При выполнении лабораторного практикума чаще применяют низкий вакуум, который не требует специального оборудования и легко достигается с помощью водоструйного или масляного ротационного насоса.

Принцип работы водоструйного насоса (рис. 20) состоит в том, что сильная струя воды, проходя через сопло *1*, увлекает с собой газ или пар, создавая таким образом разрежение. Глубина вакуума, создаваемого водоструйным насосом, зависит от скорости воды в насосе и давления паров воды. Максимальный вакуум, который можно достичь хорошо действующим водоструйным насосом при температуре воды в насосе 4 °С, составляет около 0,8 кПа (6 мм рт. ст.), а при 20 °С — около 2,4 кПа (18 мм рт. ст.).

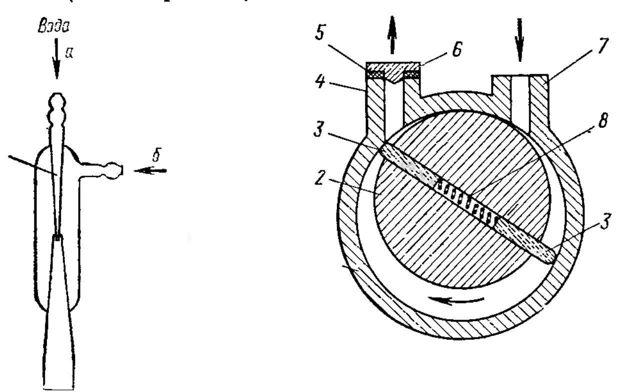


Рис. 20. Водоструйный насос:
1 — сопло; *а* — направление струи воды; *б* — направление всасываемых газов или паров

Рис. 21. Схема масляного ротационного насоса:
1 — корпус; *2* — ротор; *3* — лопатка; *4* — штуцер выпускной; *5* — прокладка; *6* — клапан; *7* — штуцер для всасывания; *8* — пружина

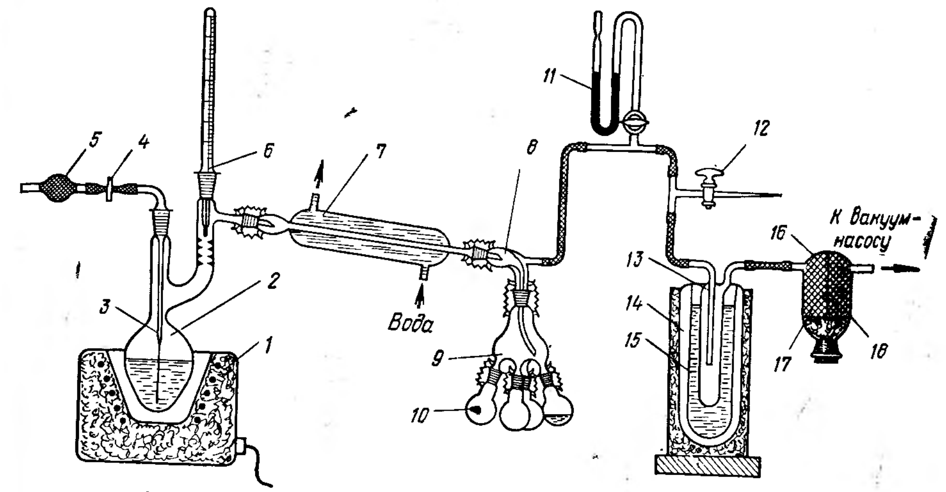


Рис. 22. Установка для перегонки в вакууме:
1 — электронагреватель; *2* — колба для перегонки; *3* — капилляр; *4* — зажим; *5* — хлоркальциевая трубка; *6* — термометр; *7* — холодильник; *8* — аллонж; *9* — «паук» на 4—6 приемников; *10* — приемники; *11* — манометр; *12* — кран с капилляром; *13* — ловушка-конденсатор; *14* — сосуд Дьюара; *15* — охлаждающая жидкость; *16* — склянка с поглотителями; *17* — гидроксид калия гранулированный; *18* — активный уголь

Масляный ротационный насос может создавать как низкий, так и средний вакуум вплоть до разрежения 0,133 Па (10^{-3} мм рт. ст.). Принцип работы масляного ротационного насоса заключается в следующем. В цилиндрическом металлическом корпусе *1* (рис. 21) эксцентрично вращается цилиндрический ротор *2*, плотно прилегающий к внутренней стенке корпуса в промежутке между отверстием для всасывания и отверстием для выброса газов. Ротор имеет глубокие прорези, в которые вставлены две лопатки *3* и пружина *8*. Лопатки под действием пружины прижимаются к стенкам корпуса, разделяя внутреннее пространство корпуса на две части (уплотнение достигается за счет применения масла). При вращении ротора лопатки играют роль поршней, всасывающих газы через штуцер *7* и выбрасывающих их через штуцер *4* и выпускной клапан *6* в атмосферу.

Успешное осуществление перегонки в вакууме зависит не только от системы, создающей разрежение, но и от сборки всех частей вакуум-установки. Современная лабораторная установка обычно изготовлена из термостойкого толстостенного стекла с хорошо притертыми шлифами. Шлифы при сборке установки слегка смазывают вакуумной смазкой. На рис. 22 изображена схема лабораторной установки для перегонки под низким вакуумом.

Для перегонки в вакууме используют только круглодонные колбы или колбу Клайзена. Колбу подбирают таким образом, чтобы перегоняемая жидкость занимала не более половины ее объема во избежание переброса жидкости.

Капилляр *3*, обеспечивающий равномерность кипения жидкости, вытягивают из стеклянной трубки диаметром 4—5 мм на стеклодувной горелке и вставляют в перегонную колбу таким образом, чтобы между концом капилляра и дном колбы оставался зазор 1—2 мм. Диаметр капилляра, по которому пропускают воздух или инертный газ (если вещество взаимодействует с кислородом воздуха), должен обеспечивать равномерное кипение при заданной глубине разрежения. Размер диаметра капилляра проверяют, опуская его в пробирку с эфиром и продувая через него воздух. При этом из капилляра должны выходить мелкие пузырьки воздуха. Если диаметр капилляра велик, то иногда для регулирования скорости газа на резиновый шланг, соединяющий капиллярную трубку с хлоркальциевой трубкой, надевают винтовой зажим. Предварительно в резиновую трубку вставляют кусочек тонкой проволоки ($d=0{,}2\div0{,}3$ мм) для обеспечения плавного регулирования тока газа.

Внутренние диаметры отводной трубки перегонной колбы и холодильника должны быть не менее 8—10 мм, так как при более узких трубках возникает большое различие между разрежением в колбе и в линии вакуума у манометра. И тогда температура, показываемая термометром, не будет соответствовать разрежению, регистрируемому манометром. Если вакуум-насос создает разрежение больше необходимого для перегонки, глубину разрежения в вакуум-установке регулируют с помощью крана *12*.

В том случае, когда разрежение для перегонки исследуемого вещества неизвестно, его определяют по номограммам зависимости температуры кипения вещества данного класса от внешнего давления или, в крайнем случае, руководствуются приближенным правилом, согласно которому при понижении внешнего давления в 2 раза температура кипения вещества снижается на 15—20 °С.

Жидкость, которую необходимо перегнать в вакууме с использованием масляного насоса, не должна содержать легколетучих веществ и растворителей. Их, как правило, предварительно отгоняют при атмосферном давлении или в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Для предотвращения попадания паров органических веществ в масляный насос на линии вакуума перед насосом устанавливают ловушку-конденсатор, которая охлаждается смесью ацетона и сухого льда, и склянку, заполненную гранулированным гидроксидом калия и активным углем.

После завершения всех подготовительных операций собирают вакуум-установку по схеме, представленной на рис. 22, и проверяют герметичность установки. Для этого, плотно закрыв зажим *4*, прекращают доступ воздуха в капилляр *3*, закрывают кран *12*.

Обязательно надеть защитные очки или щиток!

Включают вакуум-насос и создают в установке необходимое разрежение. По достижении нужного разрежения установку с помощью винтового зажима отключают от вакуум-насоса, насос выключают и наблюдают за уровнем ртути в манометре. Установку считают герметичной, если по истечении 10—15 мин уровень ртути в манометре остается неизменным. Если установка окажется негерметичной, то находят и устраняют место неплотности.

После проверки установки на герметичность приступают к перегонке. Вынимают из колбы капилляр *3*, заливают в колбу жидкость, подлежащую перегонке, вставляют капилляр на место и открывают винтовой зажим *4*.

При открытом кране *12* включают вакуум-насос, затем постепенно закрывают кран *12* и создают в установке нужное разрежение. Убеждаются в нормальной работе капилляра *3* (через капилляр должны проходить мелкие пузырьки газа), включают обогрев колбы. Для уменьшения потерь тепла перегонную колбу и отводную трубку закрывают асбестовой кошмой. Обогрев колбы регулируют таким образом, чтобы скорость поступления дистиллята в приемник составляла 1—2 капли в секунду. В процессе перегонки постоянно наблюдают за показаниями манометра, работой капилляра и скоростью перегонки, поддерживая их на заданном уровне. Все показания и параметры процесса перегонки записывают в журнал.

По окончании перегонки выключают и убирают обогрев, дают перегонной колбе охладиться до комнатной температуры и открывают полностью винтовой зажим *4*. Затем медленно открывают кран *12* и заполняют установку воздухом до уравновешивания давления в установке с атмосферным. Только после этого выключают вакуум-насос и снимают защитные очки или щиток. Заполнение установки воздухом проводят осторожно, следя за тем, чтобы ртуть в запаянном колене манометра поднималась спокойно.

Внимание! Если воздух подать слишком быстро, ртуть может пробить запаянное колено манометра!

При разборке вакуум-установки прежде всего отсоединяют и убирают приемники с дистиллятом, а затем разбирают и приводят в порядок остальные части. Определяют массу и показатель преломления каждой фракции, массу кубового остатка и потери при перегонке. Полученные в процессе перегонки данные и проведенные вычисления записывают в следующем порядке:

Масса перегоняемой жидкости, г . . . . . .

Номер фракции	Температура начала и конца кипения фракции, °С (давление, Па или мм рт. ст.)	Масса, г	Показатель преломления n_D^{20}	Примечание
1				
2				
3				
...				
Кубовый остаток				
Итого				
Потери при перегонке, г				

2.6. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Из многочисленных методов анализа смесей веществ в настоящее время широкое распространение получила газовая хроматография. По сравнению с другими методами качественного и количественного анализа она является наиболее быстрой и точной, требует небольших количеств анализируемой смеси и легко поддается автоматизации.

Различают два основных вида газовой хроматографии:

газоадсорбционную, когда подвижная фаза — газ и неподвижная — твердый адсорбент;

газожидкостную, когда подвижная фаза — газ и неподвижная — жидкость, нанесенная на твердый инертный носитель.

Газоадсорбционная хроматография хотя и была открыта раньше газожидкостной, имеет ограниченное применение. Она пригодна в основном для анализа смесей малополярных низкокипящих веществ. Газожидкостную хроматографию практически можно использовать для анализа любых веществ, если последние достаточно летучи и не разлагаются при хроматографии.

На рис. 23 приведена схема газохроматографической установки, которая состоит из следующих основных блоков: I — баллона с газом-носителем; II — панели для очистки, регулирования и стабилизации потока газа-носителя; III — термостата для термостатирования дозатора-испарителя, колонки и детектора; IV — блока управления для автоматического поддержания заданного режима работы хроматографической установки; V — самописца для непрерывной регистрации сигналов детектора на диаграммной ленте; VI — блока обработки результатов анализа с печатающим устройством.

Успешное проведение анализа зависит от многих факторов: типа колонки и ее насадки, газа-носителя и скорости его потока, температуры в термостате, способа детектирования и др. Но самым важным из перечисленных факторов является

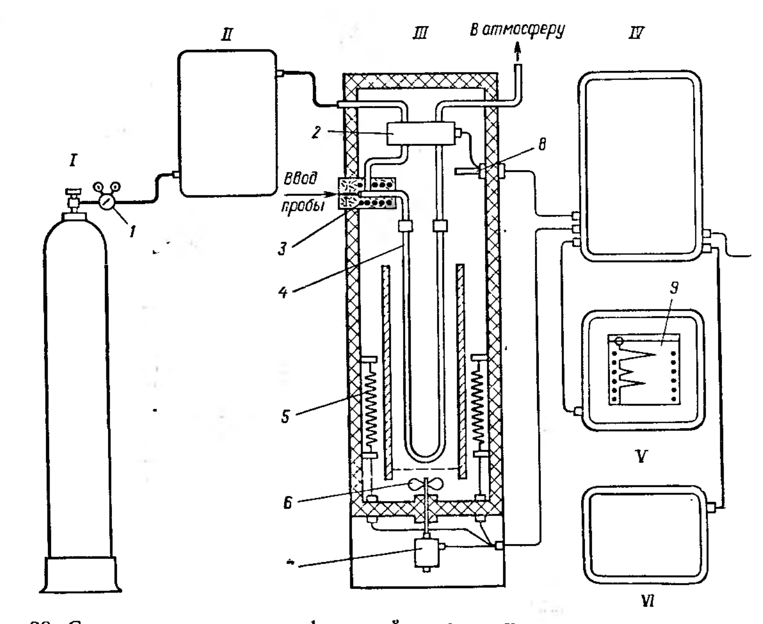


Рис. 23. Схема газохроматографической установки:

1 — редуктор; *2* — детектор; *3* — дозатор-испаритель; *4* — колонка; *5* — нагреватель; *6* — вентилятор; *7* — мотор; *8* — термопара; *9* — диаграммная лента; *I* — баллон с газом-носителем; *II* — панель подготовки газа-носителя; *III* — термостат; *IV* — блок управления; *V* — самописец; *VI* — блок обработки результатов с печатающим устройством

правильный подбор типа колонки и ее набивки, так как только при правильном подборе колонки можно обеспечить четкое разделение компонентов анализируемой смеси.

Колонки для газовой хроматографии представляют собой трубки диаметром 4—6 мм, длиной от 1 до 20 м, которые изготовляют из нержавеющей стали, меди, алюминия или других материалов, инертных по отношению к анализируемым веществам. Такие колонки в зависимости от качества заполнения обладают эффективностью в 500—3000 теоретических тарелок и вполне пригодны для решения большинства аналитических задач. Для заполнения колонок применяют тонкоизмельченные, легкопродуваемые твердые адсорбенты или твердые инертные носители с жидкой фазой. Размеры зерен насадки могут колебаться от 0,1 до 0,8 мм; оптимальной является фракция 0,15—0,30 мм. Следует отметить, что чем однороднее фракционный состав зерен и чем ближе их форма к шарообразной, тем выше при прочих равных условиях разделяющая способность колонки. Кроме того, твердые носители для жидкой фазы должны быть неактивными, обладать удельной поверхностью 1—2 м²/г и иметь поры диаметром $(0{,}5—1{,}5)\cdot10^{-3}$ мм. Вместе с тем они должны хорошо поглощать и прочно удерживать неподвижную жидкую фазу, оставаясь в то же время сухими на ощупь.

Максимальное количество неподвижной фазы, которое можно нанести на твердый носитель, зависит от состава и структуры носителя и колеблется в широких пределах. Для большинства твердых носителей оно не превышает 30%. Наиболее высокую разделяющую способность имеют колонки с твердым носителем, содержащим от 5 до 10% неподвижной жидкой фазы.

Неподвижная жидкая фаза должна отвечать следующим требованиям:

1) обладать различной растворимостью по отношению к компонентам разделяемой смеси, т. е. различными коэффициентами распределения;

2) не вступать в необратимые реакции с газом-носителем, твердым носителем и анализируемыми веществами;

3) достаточно прочно удерживаться твердым носителем, т. е. не элюировать из колонки при рабочей температуре.

В зависимости от решаемых аналитических задач и типа детектирования в качестве газа-носителя используют гелий, аргон, водород, азот и др. Скорость потока газа-носителя варьируют в пределах 0,3—10 л/ч, но в процессе анализа ее поддерживают строго постоянной. Давление газа-носителя перед входом в колонку с насадкой должно быть избыточным, но не более 0,2 МПа; на выходе из колонки — давление атмосферное или небольшое избыточное.

Из трех основных способов хроматографии (проявительной, фронтальной и вытеснительной) в лабораторной практике в подавляющем большинстве случаев применяют проявительную, поскольку она позволяет полностью разделить компоненты анализируемой смеси.

Принцип работы газохроматографической установки при проявительной хроматографии следующий. После достижения необходимого режима работы установки (согласно инструкции, прилагаемой к хроматографу) через дозатор-испаритель в поток газа-носителя вводят пробу анализируемой смеси. Для введения пробы применяют специальные устройства или шприцы (для жидких проб объемом 1—5 мкл, а для газов — 0,5—50 мл). Газ-носитель с анализируемой пробой поступает в колонку. Скорость движения компонентов смеси вдоль колонки вследствие их различной растворимости в пленке неподвижной жидкой фазы (или различной силы адсорбции на твердом адсорбенте в случае газоадсорбционной хроматографии) различна и значительно меньше скорости газа-носителя. Поэтому при достаточной длине хроматографической колонки происходит полное разделение веществ, и из колонки последовательно выходят бинарные смеси газа-носителя с каждым компонентом пробы (рис. 24).

Для идентификации компонентов пробы и определения их концентрации в потоке газа-носителя после колонки используют различные физические и физико-химические методы. В ка-

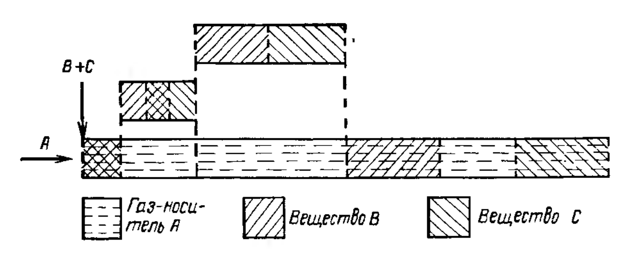


Рис. 24. Схема разделения двух веществ при движении парогазовой «пробки» в хроматографической колонке

честве обнаруживающих устройств чаще всего применяют дифференциальные детекторы. Чувствительность детекторов обычно достаточно высока. Например, термические детекторы реагируют на содержание вещества, равное 10^{-9} моль в газе-носителе, а ионизационные — 10^{-15} моль. Сигналы дифференциальных детекторов пропорциональны мгновенным концентрациям компонентов пробы в газе-носителе, поэтому они записываются на хроматограмме в виде отдельных пиков (рис. 25).

При проведении количественного анализа на хроматографической установке строго следят за постоянством температуры (с точностью ±0,1 °C) дозатора-испарителя, колонки и детектора. Поддерживают постоянными и скорость потока газа-носителя, а также стабильность нулевой линии самописца. Пробу в дозатор-испаритель вводят при постоянной температуре как можно быстрее и каждый раз с одинаковой скоростью. Объем пробы не должен превышать максимально допустимой нагрузки колонки.

Число пиков на хроматограммах, предназначенных для количественных определений, должно быть равно числу компонентов вводимой пробы. Пики не должны налагаться друг на друга и должны быть симметричными, т. е. как можно ближе к гауссовой кривой распределения. Во избежание ошибок при отнесении хроматографического пика к какому-либо веществу в анализируемой смеси, как правило, предварительно проводят идентификацию всех компонентов смеси для установления ее полного качественного состава. Для идентификации используют чистые индивидуальные вещества, которые поочередно вводят в хроматограф и определяют время удерживания каждого из них в условиях, аналогичных условиям анализа смеси.

Для вычисления количественного состава анализируемой смеси используют такие параметры хроматографических пиков, которые сохраняют линейную зависимость от концентрации вещества в анализируемой смеси в диапазоне измерений. К таким параметрам относятся: площадь пика S, высота пика h, удерживаемый объем $h\tau$ (τ — время выхода пика).

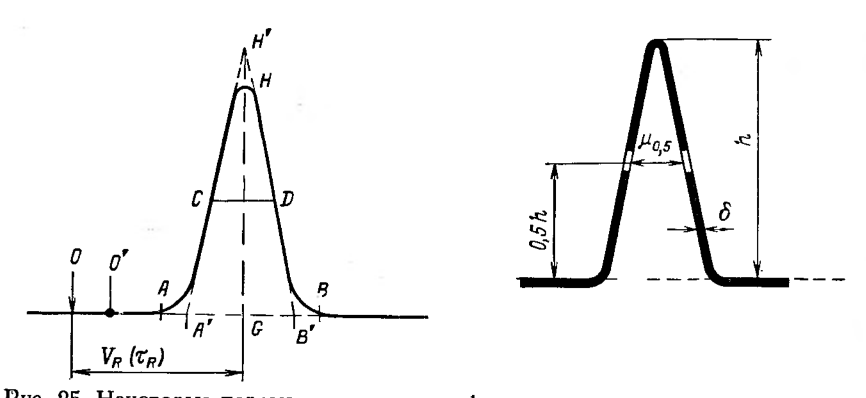


Рис. 25. Некоторые параметры хроматографического пика:

O — точка ввода пробы; O' — точка выхода несорбирующегося газа; 0B — нулевая линия; AHB — хроматографический пик индивидуального вещества; H — высота пика; AB — ширина пика; CD — ширина полувысоты пика; 0G — удерживаемый объем (V_R); τ_R — время, соответствующее удерживаемому объему

Рис. 26. Параметры пика, необходимые для вычисления его площади:

h — высота пика; $\mu_{0,5}$ — ширина пика на его полувысоте (δ — толщина диаграммной линии)

На практике преимущественно используют площади пиков, так как они в меньшей степени зависят от условий хроматографирования и обеспечивают более высокую точность измерений. Площадь отдельного пика вычисляют по формуле

$$S = h\mu_{0,5},$$

где h — высота пика, мм; $\mu_{0,5}$ — ширина на половине высоты пика, мм.

Измерение параметров ведут с учетом толщины δ линии хроматографического пика, как показано на рис. 26. Для увеличения точности определения высоту пика h измеряют масштабной линейкой, а ширину $\mu_{0,5}$ — измерительной лупой.

Вследствие неодинаковой чувствительности детектора к различным соединениям отсутствует строгая зависимость параметров хроматографического пика от концентрации вещества в анализируемой смеси. Поэтому разработаны различные методы для количественной обработки хроматограмм. Это — метод простой нормировки, метод нормировки с поправочными коэффициентами, метод абсолютной калибровки и метод внутреннего стандарта. Каждый из них обладает достоинствами и недостатками. Выбор метода зависит от конкретно решаемой аналитической задачи и от возможностей хроматографической установки.

Метод нормирования с поправочными коэффициентами. Этот метод получил широкое распространение, хотя и требует регистрации на хроматограмме всех веществ в анализируемой смеси и идентификации каждого пика, но не нуждается в точной дозировке пробы, вводимой в хроматограф, не чувствителен к небольшим колебаниям условий хроматографирования и дает хорошую воспроизводимость результатов анализа. Концентрацию любого вещества в анализируемой смеси (c, %) по этому методу определяют по формуле

$$c_i = \left(K_iS_i \Big/ \sum_{i=1}^{n} K_iS_i\right) \cdot 100,$$

где K_i, S_i — поправочный коэффициент и площадь пика i-го вещества; $\sum_{i=1}^{n} K_iS_i$ — сумма площадей всех пиков с учетом поправочных коэффициентов каждого вещества.

Поправочный коэффициент зависит от типа детектора, условий детектирования и выбора стандартного вещества. Выбор стандартного вещества произволен, но на практике, как правило, выбирают один из компонентов анализируемой смеси, постоянно присутствующий и преобладающий в анализируемой смеси. Поправочный коэффициент такого вещества принимают за единицу и относительно него определяют поправочные коэффициенты других веществ. Для этого предварительно готовят несколько искусственных смесей стандартного вещества с анализируемыми веществами известной концентрации каждого компонента. Смеси хроматографируют несколько раз в постоянных рабочих условиях, находят среднюю площадь пика для каждого компонента и рассчитывают значения поправочных коэффициентов по формуле

$$K_i = S_{\text{ст}}c_i/(S_ic_{\text{ст}}),$$

где $S_{\text{ст}}$ — площадь пика стандартного вещества; S_i — площадь пика вещества, для которого находят поправочный коэффициент; $c_{\text{ст}}$ и c_i — концентрации в искусственной смеси стандартного вещества и вещества, для которого ищут поправочный коэффициент, %.

После определения поправочных коэффициентов приступают к анализу реакционной массы обязательно в тех же условиях работы хроматографической установки, которые поддерживали при анализе искусственных смесей.

Метод абсолютной калибровки. Метод характеризуется высокой точностью при соблюдении следующих условий: количество пробы, вводимое в хроматограф как при калибровке, так и при анализе, должно быть строго одинаковым; чувствительность детектора должна сохраняться постоянной в течение всего времени работы хроматографа. Метод не требует обязательной фиксации всех компонентов анализируемой смеси на хроматограмме и позволяет определять концентрации только интересующих веществ и примесей.

Для реализации этого метода производят калибровку хроматографа и для каждого компонента строят калибровочные графики на основании данных анализа не менее четырех искусственных смесей с точно известными концентрациями определяемого вещества в интервале изменения его содержания в

анализируемой смеси. При построении калибровочного графика по оси абсцисс откладывают один из параметров хроматографического пика P_i (S, h, $h\tau$), а по оси ординат — концентрацию определяемого вещества в любых единицах [г, мг, % (масс.) и т. д.].

С помощью этого графика определяют затем концентрацию анализируемого компонента по измеренному значению параметра его хроматографического пика.

В большинстве случаев этот график представляет собой прямую линию с угловым коэффициентом K_i, характерным для каждого вещества. Определив K_i по калибровочным графикам, концентрацию анализируемого компонента рассчитывают по формуле $c_i = K_i P_i$.

Метод внутреннего стандарта. Этот метод успешно используют при определении одного или нескольких компонентов в анализируемой смеси, при определении микропримесей и в случаях, когда в анализируемой смеси присутствуют вещества, не регистрируемые на хроматограмме. Он обладает высокой точностью, хорошей воспроизводимостью и нечувствителен к небольшим колебаниям условий хроматографирования при точной дозировке стандарта и при отделении пика внутреннего стандарта от пиков других компонентов.

Характерной особенностью метода является то, что к известной массе анализируемой смеси $g_{пр}$ добавляют строго определенное количество стандартного вещества $g_{ст}$, хроматографируют и, используя калибровочные графики, вычисляют концентрацию определяемого вещества.

Для построения калибровочных графиков готовят искусственные смеси анализируемых веществ с внутренним стандартом и хроматографируют. По результатам хроматографического анализа строят графики зависимости хроматографических параметров $P_i/P_{ст}$ от $g_i/g_{ст}$ для всех определяемых веществ.

При анализе смеси неизвестных веществ определяют отношение хроматографических параметров $P_i/P_{ст}$. Исходя из этого соотношения, по соответствующему калибровочному графику находят значение $g_i/g_{ст}$ и по следующей формуле вычисляют концентрацию анализируемого вещества c_i:

$$c_i = (g_i/g_{ст})\,(g_{ст}/g_{пр})\cdot 100,$$

где c_i — концентрация анализируемого вещества, % (масс.); $g_i/g_{ст}$ — отношение массы анализируемого вещества к массе внутреннего стандарта (по графику); $g_{ст}/g_{пр}$ — отношение массы внутреннего стандарта к массе пробы, введенной в хроматограф.

Вещество, которое выбирают в качестве внутреннего стандарта, должно полностью растворяться в анализируемой смеси, не реагировать с компонентами смеси, с неподвижной фазой и твердым носителем хроматографической колонки. Оно должно иметь близкое с анализируемыми веществами время

удерживания, и его пик на хроматограмме должен четко отделяться от пиков других компонентов смеси.

2.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ЖИДКИХ ВЕЩЕСТВ И ГАЗОВ

Плотность является важной физической константой вещества. Она определяется отношением массы вещества к его объему:

$$\rho = m/V.$$

В химической лаборатории, как правило, определяют относительную плотность, которая является величиной безразмерной.

Плотность жидкостей. Относительную плотность d находят обычно из отношения массы вещества при температуре t_1 к массе того же объема дистиллированной воды при температуре t_2 и обозначают символом $d^{t_1}_{t_2}$. Такое обозначение удобно тем, что индексы у d показывают условия, при которых определялась относительная плотность. На практике обычно находят d_4^{20}, т. е. массу вещества при 20 °С относительно массы воды при 4 °С.

Для определения относительной плотности жидких веществ обычно применяют ареометры или пикнометры. Ареометрический метод менее точен (погрешность $\pm$0,002 г/см^3) и требует наличия сравнительно большого объема (200—400 см^3) исследуемой жидкости, но является наиболее простым и быстрым.

Ареометр представляет собой стеклянную трубку (рис. 27), нижняя расширенная часть которой заполнена дробью или ртутью для удержания ареометра в вертикальном положении во время измерения. В верхней узкой части находится шкала, которая проградуирована в значениях относительной плотности. Иногда ареометр снабжен термометром, встроенным в нижнюю расширенную часть (рис. 27, *б*), для наблюдения за температурой жидкости. На каждом ареометре имеется обозначение, при какой температуре жидкости необходимо проводить измерение относительной плотности.

Определение относительной плотности проводят следующим образом. В мерный цилиндр или любой другой узкий цилиндрический сосуд (такой, в котором измерение можно проводить с минимальным объемом жидкости) наливают столько жидкости, чтобы при погружении ареометра она не переливалась через край сосуда. Сосуд с жидкостью термостатируют при температуре, которая указана на ареометре. Затем осторожно погружают в жидкость чистый сухой ареометр, поддерживая его до тех пор, пока он не будет свободно плавать в жидкости, не касаясь дна и стенок сосуда (рис. 28). Отсчет ведут по шкале ареометра по нижнему краю мениска, располагая глаз на уровне поверхности жидкости.

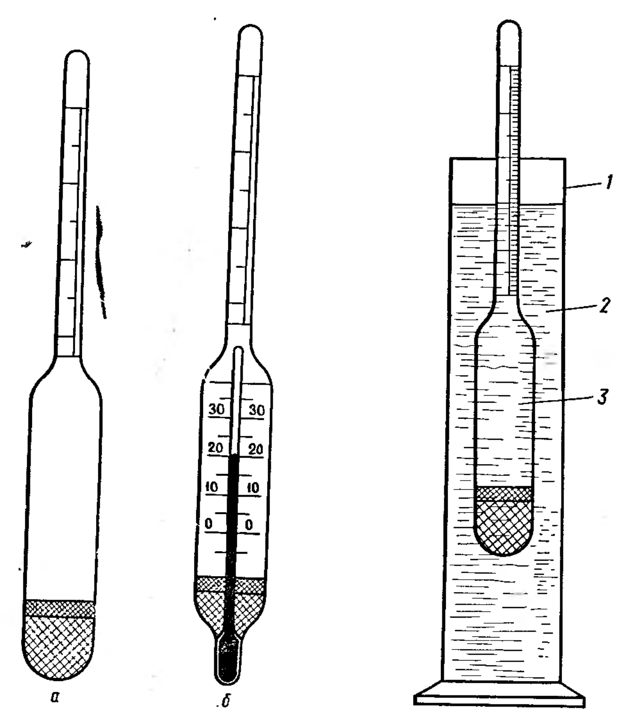


Рис. 27. Ареометры без термометра (*а*) и с термометром (*б*)

Рис. 28. Положение ареометра при измерении относительной плотности:
1 — цилиндрический сосуд; *2* — исследуемая жидкость; *3* — ареометр

Пикнометрический метод по сравнению с ареометрическим требует значительно большего времени, но позволяет определять относительную плотность с более высокой точностью (до четвертого знака) при меньшем объеме жидкости. Для определения плотности жидких веществ обычно используют пикнометры емкостью 1—5 мл цилиндрической или шаровидной формы с узкой шейкой (рис. 29) с пришлифованной пробкой. На шейке имеется метка для точного установления уровня жидкости в пикнометре.

Перед началом работы пикнометр тщательно промывают вначале хромовой смесью, затем дистиллированной водой и спиртом-ректификатом и сушат. Для сушки в пикнометр через шейку вставляют оттянутый конец стеклянной трубки, чтобы он доходил до дна пикнометра. Соединяют трубку через предохранительную склянку с водоструйным насосом, включают насос и просасывают через пикнометр воздух в течение 10 мин. После сушки пикнометр взвешивают на аналитических весах и приступают к определению «водного числа». Водное число представляет собой массу воды в объеме пикнометра. Взвешенный пикнометр с помощью пипетки заполняют дистиллированной водой чуть выше метки на шейке, термостатируют при 20 °С в течение 15 мин и устанавливают необходимый уровень воды в пикнометре. Для этого избыток воды из шейки пикнометра осторожно отбирают узкой полоской фильтровальной бумаги до тех пор, пока нижний край мениска воды не окажется точно на метке. Пикнометр закрывают, вынимают из термостата, обтирают снаружи чистой салфеткой и взвешивают на аналитических весах.

Водное число при 20 °С рассчитывают по формуле

$$m_в = m_1 - m_0,$$

где $m_в$ — водное число, г; m_1 — масса пикнометра с водой, г; m_0 — масса пикнометра с воздухом, г.

После нахождения водного числа пикнометра по такой же методике определяют массу исследуемой жидкости в объеме пикнометра при 20 °С; она равна

$$m_ж = m_2 - m_0,$$

где $m_ж$ — масса исследуемой жидкости, г; m_2 — масса пикнометра с исследуемой жидкостью, г; m_0 — масса пикнометра с воздухом, г.

Относительную плотность жидкости d_4^{20} рассчитывают по формуле

$$d_4^{20} = 0{,}9982\,(m_2 - m_0)/(m_1 - m_0) = 0{,}9982 m_ж/m_в = 0{,}9982 d_{20}^{20},$$

где 0,9982 — плотность воды при 20 °С и атмосферном давлении.

При определении относительной плотности с точностью более ±0,0002 учитывают потери массы пикнометра в воздухе, а именно:

$$d_4^{20} = d_{20}^{20}\,(0{,}9982 - 0{,}0012) + 0{,}0012,$$

где 0,0012 — плотность воздуха при 20 °С и атмосферном давлении.

Для устранения случайных погрешностей при определении относительной плотности, как правило, проводят два параллельных измерения и берут среднее арифметическое при условии, что расхождение между двумя измерениями не превышает 0,0008.

Плотность газов. Для определения массы 1 л газа чаще всего используют метод взвешивания, так как он дает наиболее точные результаты. Взвешивание проводят в специальных пикнометрах вместимостью не менее 200 мл (рис. 30).

Чистый сухой пикнометр заполняют сухим воздухом и выдерживают возле весов 15—20 мин для уравнивания температуры. Затем поворотом крана *2* сообщают пикнометр с атмосферой для уравнивания давлений и быстро закрывают кран. Взвешивают пикнометр на аналитических весах. Записывают температуру и давление, при которых было проведено взвешивание.

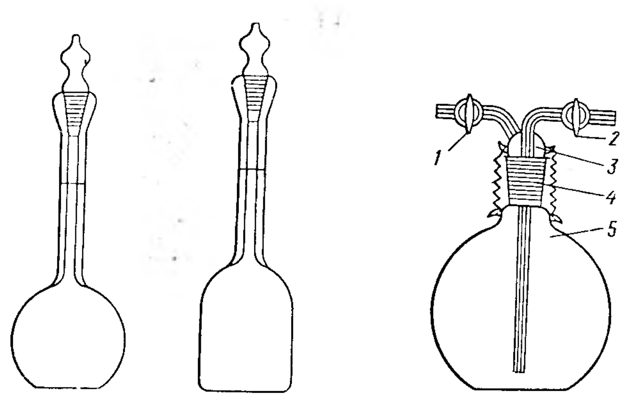


Рис. 29. Пикнометры

Рис. 30. Пикнометр для определения плотности газа:
1 и *2* — краны для впуска и выпуска газа соответственно; *3* — пробка с капиллярными трубками; *4* — шлиф; *5* — колба

Во взвешенный пикнометр наливают кипяченую дистиллированную воду (предварительно измерив ее температуру) до кранов и следят за тем, чтобы в пикнометре не осталось пузырьков воздуха. Краны пикнометра закрывают, капиллярные отводы и поверхность тщательно протирают фильтровальной бумагой, взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г и рассчитывают объем пикнометра. Последовательность вычислений приведена ниже.

1. Масса воды в объеме пикнометра (без поправки на массу воздуха) g_3 (в г):

$$g_3 = g_2 - g_1,$$

где g_1 — масса пикнометра с воздухом, г; g_2 — масса пикнометра с водой, г.

2. Объем пикнометра без поправки на воздух V_1 (в см^3):

$$V_1 = g_3/\rho,$$

где ρ — плотность воды при температуре взвешивания, г/м^3.

3. Объем воздуха в пикнометре при нормальных условиях V_0 (в см^3):

$$V_0 = V_1 P \cdot 273/[1{,}013 \cdot 10^5 (273 + t)],$$

где P — атмосферное давление, при котором проводилось взвешивание, Па; t — температура, при которой проводилось взвешивание, °С.

4. Масса воздуха в объеме пикнометра g_4 (в г):

$$g_4 = V'_0 \cdot 1{,}293,$$

где V_0' — объем воздуха в пикнометре, л; 1,293 — масса 1 л сухого воздуха при нормальных условиях, г.

5. Масса воды в объеме пикнометра с учетом массы воздуха g_5 (в г):

$$g_5 = g_3 - g_4.$$

6. Объем пикнометра с учетом поправки на воздух V (в см^3):

$$V = g_5/\rho.$$

7. Масса пикнометра G в (г):

$$G = g_1 - g_4.$$

После нахождения перечисленных параметров пикнометра приступают к определению массы 1 л исследуемого газа. Для этого чистый сухой пикнометр через кран *1* и систему для осушки газа присоединяют к газометру с исследуемым газом. Пикнометр считают заполненным, когда через него пройдет 6—8 объемов исследуемого газа. Такая операция необходима для полного вытеснения из пикнометра воздуха. По окончании заполнения пикнометра газом сначала закрывают кран *2* на выходе, а затем — кран *1* на входе. Пикнометр отсоединяют от газометра и поворотом одного из кранов сообщают его с атмосферой не более чем на 2 с для уравнивания давления. Закрывают кран и взвешивают пикнометр на аналитических весах. Записывают температуру и атмосферное давление, при которых было проведено взвешивание. Для того чтобы температуры пикнометра и газа были одинаковыми, пикнометр перед заполнением выдерживают в течение 15—20 мин около газометра с исследуемым газом. Последовательность вычислений для определения относительной плотности газа дана ниже.

1. Масса газа в объеме пикнометра g_7 (в г):

$$g_7 = g_6 - G,$$

где g_6 — масса пикнометра с исследуемым газом, г; G — чистая масса пикнометра, г.

2. Масса 1 л исследуемого газа в нормальных условиях $G_г$ (в г):

$$G_г = 1000 \cdot 1{,}013 \cdot 10^5 (273 + t)\, g_7/(273VP),$$

где t — температура, при которой проводилось взвешивание, °С; V — объем пикнометра, мл; P — атмосферное давление, при котором проводилось взвешивание, Па.

3. Относительная плотность исследуемого газа по воздуху $d_г$:

$$d_г = G_г/1{,}293,$$

где 1,293 — масса 1 л сухого воздуха при нормальных условиях, г.

Если для исследования был взят газ, насыщенный парами воды, то при определении массы 1 л сухого газа вводят по-

правку на влагу. Кроме того, следует помнить, что после каждой чистки пикнометра и смазки кранов (смазку наносят очень тонким слоем) следует проверять массу пикнометра.

Несмотря на то что все операции по определению массы газа весьма простые, для получения точных результатов необходима большая аккуратность в работе и строгое соблюдение условий определения.

2.8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

Известно, что луч света при пересечении границы двух прозрачных однородных сред, обладающих различной плотностью, изменяет свое направление — преломляется (рис. 31). Отношение синуса угла падения луча света к синусу угла преломления является величиной постоянной и называется показателем преломления:

$$\sin \alpha_1 / \sin \alpha_2 = n.$$

Показатель преломления — одна из важнейших физических констант, которая характеризует чистоту вещества. Величина эта зависит как от природы вещества, так и от длины волны света и температуры. На практике для характеристики вещества обычно определяют показатель преломления для желтой (D) линии натрия при 20 °C и изображают символом n_D^{20}. Верхний индекс у n показывает, при какой температуре, а нижний — для какой спектральной линии определен показатель преломления. Показатель преломления важен еще и потому, что по его значению можно вычислить удельную и молекулярную рефракции и другие константы.

Для измерения показателя преломления широкое распространение получили рефрактометры типа Аббе, конструкция которых позволяет быстро и точно измерить показатель преломления вещества для линии D ($\lambda = 589{,}3$ нм) спектра натрия при использовании как дневного света, так и света электрической лампы.

Прежде чем приступить к работе, внимательно знакомятся с работой рефрактометра по инструкции, прилагаемой к данному прибору. Перед началом измерения измерительный блок рефрактометра термостатируют при 20 °C с помощью лабораторного термостата. Проверяют правильность установки шкалы показателей преломления измерительного блока. Для этого открывают блок призм и осторожно протирают призмы ватным тампоном, смоченным спиртом-ректификатом. После высыхания призм измерительную призму устанавливают горизонтально и из чистой пипетки, не касаясь поверхности призмы, наносят на нее две-три капли дистиллированной воды. Блок закрывают и, наблюдая в окуляр зрительной трубы, находят границу светотени. Если граница окрашена, вращением маховичка призмы дисперсионного компенсатора устраняют «окрашенность». Затем точно совмещают визирную линию измерительного блока с меткой 1,3330 на шкале показателей преломления, которая соответствует показателю преломления дистиллированной воды при 20 °C. При правильной установке измерительной шкалы рефрактометра граница светотени должна проходить через точку пересечения нитей на линзе зрительной трубы. Если граница светотени не совпадает с точкой пересечения нитей, то рефрактометр юстируют согласно инструкции под руководством преподавателя.

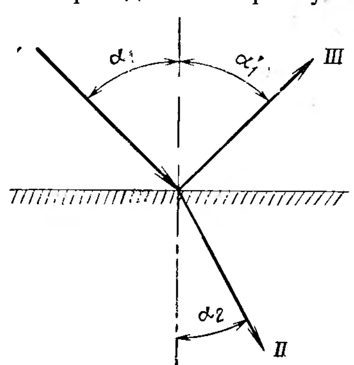


Рис. 31. Преломление луча света при пересечении границы раздела двух фаз:

I — направление луча падающего света; *II* — направление луча преломленного света; *III* — направление луча отраженного света

Для измерения показателя преломления исследуемого вещества последовательность операций такая же, как и при проверке правильности установки измерительной шкалы рефрактометра. Но после нахождения границы светотени и устранения «окрашенности» ее сразу же точно совмещают с точкой пересечения нитей зрительной трубы и снимают отсчет по шкале показателей преломления. Причем целые, десятые, сотые и тысячные доли отсчитывают по шкале прибора, а десятитысячные доли оценивают на глаз.

Для проверки правильности проведенного измерения границу светотени два-три раза сдвигают и снова совмещают с пересечением нитей зрительной трубы и каждый раз снимают отсчет. При правильных измерениях разница между найденными значениями не должна превышать двух единиц в десятитысячном знаке.

После окончания измерения поверхность призмы протирают не менее трех раз чистой ватой, смоченной спиртом-ректификатом, дают просохнуть и закрывают измерительный блок. Выключают термостат и отсоединяют от него рефрактометр. Выпускают воду из полости призм, вывинчивают термометр из оправы измерительного блока и тщательно протирают поверхность рефрактометра чистой сухой салфеткой. После этого прибор убирают в футляр или закрывают стеклянным колпаком.

Необходимо помнить: рефрактометр — очень чувствительный прибор и требует бережного обращения. Особую осторожность следует соблюдать при протирании полированной поверхности измерительной призмы, так как малейшее нарушение полировки делает рефрактометр непригодным для дальнейших измерений.

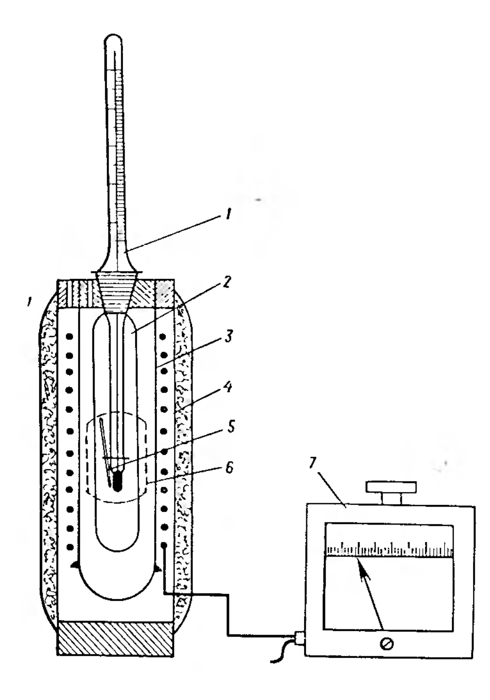


Рис. 32. Прибор для определения температуры плавления органических веществ:

1 — термометр; *2* — центральная трубка; *3* — трубка с электроспиралью; *4* — предохранительный кожух с теплоизоляцией; *5* — капилляр с исследуемым веществом; *6* — окно, свободное от теплоизоляции; *7* — автотрансформатор

2.9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Температура, при которой кристаллическое вещество находится в равновесии с собственным расплавом, называется температурой плавления. Температуру плавления вещества чаще определяют в капиллярах, помещенных в приборы, обеспечивающие равномерное и плавное нагревание образца.

На рис. 32 изображен один из приборов для определения температуры плавления кристаллического вещества в запаянном капилляре.

В чистый сухой тонкостенный капилляр диаметром 1 мм и длиной 60—80 мм, изготовленный из термостойкого стекла и запаянный с одного конца, помещают сухое измельченное вещество слоем около 4 мм. Для смещения вещества в нижнюю часть капилляра и уплотнения капилляр несколько раз бросают вниз через стеклянную трубку диаметром 8—10 мм и длиной 60—70 см, установленную вертикально на деревянной или картонной подставке. После этого верхний конец капилляра тщательно очищают от приставших частиц вещества и запаивают. Капилляр закрепляют на термометре тонкой проволокой таким образом, чтобы часть капилляра с веществом находилась рядом с ртутным резервуаром термометра, и помещают в прибор для определения температуры плавления, как показано на рис. 32.

Вначале прибор нагревают со скоростью 4—6 °C в минуту, а при приближении к ожидаемой температуре плавления скорость нагрева снижают до 1 °C в минуту. За температуру плавления принимают температуру в момент, когда вещество образует прозрачный расплав. Если вещество содержит примеси, то оно обычно плавится в интервале температур.

Прибор, рекомендуемый для определения температуры плавления, позволяет вести измерение с полностью погруженным термометром, поэтому отпадает необходимость в вычислении поправки на выступающий столбик ртути.

2.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЧИСЕЛ

2.10.1. Бромное число

Бромным числом (б. ч.) называется число граммов брома, присоединяющееся к 100 г исследуемого вещества. Оно характеризует содержание в веществе непредельных соединений:

$$C_6H_5CH{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow C_6H_5CHBr - CH_2Br$$

Бромное число определяют следующим образом. В две конические колбы с притертыми пробками емкостью по 100 мл помещают по 0,2—0,4 г анализируемого вещества. Взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. В колбы добавляют по 20 мл тетрахлорида углерода, содержимое перемешивают и охлаждают в ледяной бане до 5 °C. Затем в каждую колбу приливают охлажденный 0,05 *M* раствор брома в ледяной уксусной кислоте в таком количестве, чтобы содержимое колб оставалось желтым от избытка брома и после охлаждения. Полученные смеси снова охлаждают до 5 °C и при этой температуре выдерживают в темном месте в течение 5 мин. После этого добавляют по 15 мл 10%-го раствора иодида калия. Выделяющийся иод сразу титруют 0,1 *M* раствором тиосульфата натрия в присутствии 2 мл раствора крахмала. Крахмал к титруемым растворам приливают перед концом титрования, когда желтая окраска иода начнет ослабевать. Титрование продолжают до исчезновения синей окраски растворов:

$$Br_2 + 2KI \rightarrow 2KBr + I_2$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Во время титрования содержимое колб энергично взбалтывают для лучшего контакта иода с водным раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводят холостой опыт. В колбу на 100 мл наливают 20 мл тетрахлорида углерода, раствор брома в ледяной уксусной кислоте (точно такое же количество, что и в опыте с навеской), 15 мл 10%-го раствора иодида калия и титруют.

При выполнении анализа для предотвращения побочной реакции замещения температуру реакционной массы поддерживают строго заданной и берут небольшой избыток бромного раствора.

Бромное число (б. ч.) вычисляют по формуле

$$\text{б. ч.} = (a - б)\cdot 0{,}008K\cdot 100/g,$$

где a — объем 0,1 *M* раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование в холостом опыте, мл; $б$ — объем 0,1 *M* раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрова-

ние навески исследуемой смеси, мл; g — навеска анализируемого вещества, г; 0,008 — число граммов брома, соответствующее 1 мл 0,1 *М* раствора $Na_2S_2O_3$; *K* — поправка на 0,1 *М* раствор $Na_2S_2O_3$.

Найденное среднее значение бромного числа из двух определений сравнивают с бромным числом, которое вычисляют, исходя из реакции данного вещества с бромом.

Если анализируемое вещество склонно к окислению, тогда более точный результат дает метод Кауфмана. В этом случае бром присутствует в виде $NaBr \cdot Br_2$ и не вступает в реакции окисления.

Для определения бромного числа по методу Кауфмана готовят 0,1 *М* раствор брома в метаноле. Для этого метанол, содержащий не более 0,3% влаги, насыщают при комнатной температуре сухим бромидом натрия и после отделения избытка его добавляют рассчитанное количество брома.

Анализ ведут по приведенной выше методике, только к навескам прибавляют по 20 мл тетрахлорида углерода и по 20 мл раствора брома в метаноле. Колбы закрывают, осторожно встряхивают и оставляют стоять не менее 1 ч. После этого титруют и вычисляют бромное число, как описано выше.

2.10.2. Кислотное число

Кислотным числом (к. ч.) называют число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для нейтрализации свободных карбоновых кислот, которые содержатся в 1 г анализируемого вещества. Кислотное число определяют титрованием навески вещества спиртовым раствором гидроксида калия:

$$R{-}C{\Large\substack{\nearrow O \\ \searrow OH}} + KOH \longrightarrow R{-}C{\Large\substack{\nearrow O \\ \searrow OK}} + H_2O$$

Методика определения следующая. В две чистые сухие колбы из термостойкого стекла емкостью по 100 мл со шлифами, взвешенные на аналитических весах, помещают навески по 0,2—0,3 г анализируемого вещества. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. В колбы приливают по 15 мл этанола, добавляют 3—4 капли индикатора (0,1%-й спиртовой раствор тимолового синего) и титруют 0,1 *М* спиртовым раствором гидроксида калия. Конец титрования определяют по изменению окраски раствора от желтой в кислой среде до голубой в щелочной. Параллельно проводят титрование 15 мл этанола без навески анализируемого вещества (холостой опыт).

Кислотное число (к. ч.) рассчитывают по формуле

$$\text{к. ч.} = (a - б) \cdot 0{,}0056K/g,$$

где a — объем 0,1 *М* раствора КОН, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл; $б$ — объем 0,1 *М* раствора КОН, пошедший на титрование холостой пробы, мл; 0,0056 — число граммов КОН в 1 мл 0,1 *М* раствора КОН; *K* — поправка на 0,1 *М* раствор КОН; g — навеска анализируемого вещества, г.

Найденное среднее значение кислотного числа из двух определений сравнивают с кислотным числом, вычисленным для данного вещества.

Кислотное число может быть определено и по другой методике. В этом случае к навескам приливают по 5 мл ацетона и 3—4 капли того же индикатора и сразу же титруют 0,1 *М* водным раствором гидроксида натрия. Остальные операции и вычисления выполняют так, как описано выше, только в формуле поправку *K* для 0,1 *М* раствора КОН заменяют на *K* для 0,1 *М* раствора NaOH.

2.10.3. Эфирное число

Эфирным числом (э. ч.) называется число миллиграммов гидроксида калия, необходимое для омыления эфирных групп в 1 г анализируемого вещества. Оно имеет такое же значение для характеристики сложных эфиров, какое имеет кислотное число для характеристики органических кислот.

Эфирное число определяют обратным титрованием избытка гидроксида калия раствором хлороводородной кислоты после омыления эфиров:

$$R{-}C{\Large\substack{\nearrow O \\ \searrow OR}} + KOH \longrightarrow R{-}C{\Large\substack{\nearrow O \\ \searrow OK}} + ROH,$$

$$KOH + HCl \longrightarrow KCl + H_2O.$$

Для определения эфирного числа в две чистые сухие конические колбы емкостью по 100 мл из термостойкого стекла со шлифами, взвешенные на аналитических весах, помещают навески по 0,2—0,3 г анализируемого вещества. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. В колбы приливают по 25 мл 0,1 *М* водного раствора гидроксида калия, по 15 мл этанола, присоединяют к колбам обратные воздушные холодильники и нагревают на кипящей водяной бане в течение 1 ч.

При наличии в анализируемом веществе свободных кислот навески перед определением эфирного числа нейтрализуют в условиях, которые приведены для определения кислотного числа. Если перед определением эфирного числа навески не нейтрализовать, то вместо эфирного числа будет найдено число омыления.

После охлаждения содержимого колб щелочь, не вступившую в реакцию, титруют 0,1 *М* раствором хлороводородной кислоты. Параллельно проводят титрование смеси 15 мл этанола и 25 мл 0,1 *М* водного раствора гидроксида калия без анализируемого вещества (холостой опыт).

По данным обратного титрования рассчитывают эфирное

число (э. ч.) по формуле

$$э. ч. = (б - а) \cdot 0{,}0056K \cdot 1000/g,$$

где *а* — объем 0,1 *М* раствора HCl, пошедший на титрование анализируемого вещества, мл; *б* — объем 0,1 *М* раствора HCl, пошедший на титрование холостой пробы, мл; 0,0056 — число граммов KOH, эквивалентное 1 мл 0,1 *М* раствора HCl; *K* — поправка на 0,1 *М* раствор HCl; *g* — навеска анализируемого вещества, г.

Эфирное число, найденное в результате анализа, сравнивают с эфирным числом, вычисленным для данного вещества.

Кислотное и эфирное числа можно определять последовательно в одной и той же пробе по приведенным выше методикам.

2.10.4. Гидроксильное число

Гидроксильное число (г. ч.) определяется числом миллиграммов гидроксида калия, необходимого для образования алкоголятов с 1 г исследуемого вещества, по реакции

$$ROH + KOH \rightleftarrows ROK + H_2O.$$

Но реакция не может быть использована для прямого определения гидроксильного числа, так как является равновесной. Поэтому гидроксильное число определяют косвенным способом, т. е. путем ацилирования спиртов ангидридами органических кислот в присутствии пиридина или хлороформа, которые являются активаторами реакций этерификации:

$$2\,ROH + (CH_3CO)_2O \rightarrow 2\,CH_3C(=O)OR + H_2O$$

Для этерификации используют избыток ангидрида, что способствует количественному связыванию спиртов. Затем избыток ангидрида после разложения водой титруют спиртовым раствором гидроксида калия:

$$(CH_3CO)_2O + H_2O \rightarrow 2\,CH_3COOH,$$

$$CH_3COOH + KOH \rightarrow CH_3COOK + H_2O.$$

Раствор для ацилирования спиртов готовят из свежеперегнанного уксусного ангидрида и пиридина в объемном соотношении 1 : 3 и предохраняют его от попадания влаги.

Определение гидроксильного числа ведут следующим образом. В две взвешенные на аналитических весах чистые сухие колбы из термостойкого стекла емкостью 100 мл каждая со шлифами помещают навески по 0,2—0,3 г анализируемого вещества. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. К навескам приливают по 4—5 мл ацилирующей смеси, к колбам присоединяют обратные воздушные холодильники и нагревают на кипящей водяной бане в течение 45 мин. После этого в каждую колбу через холодильник добавляют по 5—7 мл дистиллированной воды и снова нагревают в течение 2 мин. Затем колбы охлаждают и добавляют по 10 мл *н*-бутанола для создания однородной среды (если среда однородна, *н*-бутанол не добавляют). Отсоединяют холодильники, приливают в каждую колбу по 3—4 капли смешанного индикатора и титруют 0,1 *М* спиртовым раствором гидроксида калия. Состав индикатора: 1 часть 0,1%-го спиртового раствора крезола красного и 3 части 0,1%-го спиртового раствора тимолового синего. Конец титрования определяют по переходу окраски от желтой в кислой среде до сиреневой в щелочной. Параллельно проводят титрование смеси 7 мл дистиллированной воды, 5 мл ацилирующей смеси и 10 мл *н*-бутанола без анализируемого вещества (холостой опыт).

На основании данных титрования вычисляют гидроксильное число (г. ч.) по формуле

$$г. ч. = (б - а) \cdot 0{,}0056K/g,$$

где *а* — объем 0,1 *М* раствора KOH, пошедший на титроваание анализируемого вещества, мл; *б* — объем 0,1 *М* раствора KOH, пошедший на титрование холостой пробы, мл; 0,0056 — число граммов KOH в 1 мл 0,1 *М* раствора KOH; *K* — поправка на 0,1 *М* раствор KOH; *g* — навеска анализируемого вещества, г.

Найденное среднее значение гидроксильного числа из двух определений сравнивают с гидроксильным числом, вычисленным для данного вещества.

По данной методике гидроксильное число можно определить и в присутствии свободных карбоновых кислот, если известно кислотное число анализируемого вещества. Тогда истинное гидроксильное число исследуемого вещества будет равно разности между экспериментальным гидроксильным числом и кислотным числом:

$$(г. ч.)_{ист} = (г. ч.)_{экс} - (к. ч.).$$

2.11. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНИЛЬНЫХ ГРУПП

Определение карбонильных групп основано на реакции оксимирования:

$$>C{=}O + NH_2OH \cdot HCl \rightarrow >C{=}NOH + HCl + H_2O.$$

В две конические колбы емкостью 150 мл каждая с притертыми пробками наливают по 50 мл 0,5 *М* раствора гидрохлорида гидроксиламина, прибавляют 6 капель смешанного индикатора и нейтрализуют 0,2 *М* раствором гидроксида натрия до появления серовато-синей окраски. Состав индикатора: 5 частей 0,1%-го раствора диметилового желтого и 4 части 0,1%-го раствора метиленового голубого в 90%-м этаноле. Взвешивают

колбы с нейтральными оксимирующими растворами и прибавляют к ним навески исследуемого вещества по 0,3—0,5 г. Все взвешивания проводят на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. Перемешивают содержимое колб и оставляют на 30 мин. Оттитровывают выделившийся HCl 0,2 *М* раствором гидроксида натрия до появления неисчезающей серовато-синей окраски, которую сравнивают с окраской эталонного раствора. Эталонный раствор: 20 мл дистиллированной воды и 50 мл 0,5 *М* гидрохлорида гидроксиламина, 6 капель смешанного индикатора, нейтрализованного 0,2 *М* раствором гидроксида натрия до появления серовато-синей окраски.

Массовый процент карбонильной группы (X) в исследуемом веществе вычисляют по формуле

$$X = (a - б) \cdot 0{,}0056K \cdot 100/g,$$

где a — объем 0,2 *М* раствора NaOH, пошедший на титрование навески исследуемой смеси, мл; $б$ — объем 0,2 *М* раствора NaOH, пошедший на нейтрализацию оксимирующего раствора, мл; 0,0056 — число граммов карбонильной группы, соответствующее 1 мл 0,2 *М* раствора NaOH, г; K — поправка на 0,2 *М* раствор NaOH; g — навеска анализируемого вещества, г.

Найденный из двух определений средний массовый процент карбонильной группы сравнивают с вычисленным для данного вещества.

2.12. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Определение органических гидропероксидов основано на реакции окисления ими иодистоводородной кислоты:

$$ROOH + 2KI + 2CH_3COOH \rightarrow ROH + I_2 + 2CH_3COOK + H_2O.$$

В две конические колбы емкостью 100 мл каждая с притертыми пробками помещают навески анализируемой смеси по 0,1—0,2 г. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью 0,0002 г. К навескам приливают по 10 мл ледяной уксусной кислоты и по 2 мл 50%-го водного раствора иодида калия. Содержание колб взбалтывают и выдерживают в темном месте в течение 20 мин. Затем выделившийся иод титруют 0,1 *М* водным раствором тиосульфата натрия. Перед концом титрования, когда желтая окраска раствора станет ослабевать, приливают по 2 мл раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски:

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

Параллельно проводят титрование смеси 10 мл ледяной уксусной кислоты и 2 мл 50%-го водного раствора иодида калия без анализируемого продукта (холостой опыт).

Содержание органических гидропероксидных групп [X, % (масс.)] в анализируемой смеси вычисляют по формуле

$$X = (a - б) \cdot 0{,}00225K \cdot 100/g,$$

где a — объем 0,1 *М* раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование навески, мл; $б$ — объем 0,1 *М* раствора $Na_2S_2O_3$, пошедший на титрование в холостом опыте, мл; 0,00225 — содержание гидропероксидных групп, соответствующее 1 мл 0,1 *М* раствора $Na_2S_2O_3$, г; K — поправка на 0,1 *М* раствор $Na_2S_2O_3$; g — навеска анализируемого вещества, г.

Из двух параллельных определений находят среднее содержание гидропероксидов в анализируемой смеси.

2.13. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Среди различных методов (химических, физических и физико-химических) определения содержания ароматических соединений в смеси углеводородов относительно простым и достаточно точным является стандартный весовой метод. Сущность метода заключается в том, что навеску анализируемой смеси обрабатывают 99,0%-й серной кислотой, которая извлекает все непредельные и ароматические углеводороды. Для определения содержания ароматических соединений предварительно в отдельной пробе находят содержание непредельных углеводородов, используя метод бромных чисел, а затем приступают к определению содержания ароматических соединений.

В предварительно взвешенную, чистую, сухую делительную воронку емкостью 100 мл с притертой пробкой помещают 10 мл анализируемой смеси. Если суммарное содержание непредельных и ароматических углеводородов в анализируемой смеси больше 50% (масс.), то смесь предварительно разбавляют *н*-гептаном в массовом отношении 1 : 1. Воронку с продуктом взвешивают и находят массу продукта, взятого на анализ. Все взвешивания проводят с точностью 0,01 г на технических весах. Затем в воронку приливают 30 мл 99,0%-й серной кислоты и энергично взбалтывают содержимое в течение 30 мин.

Внимание! Все операции с серной кислотой проводят под тягой и в резиновых перчатках.

Время от времени осторожно приподнимают пробку воронки и выпускают скопившиеся в воронке газы. По окончании взбалтывания воронку с реакционной массой закрепляют на штативе и дают отстояться в течение 1 ч. Нижний кислый слой тщательно отделяют от продукта. Оставшуюся в сточной трубке делительной воронки кислоту удаляют фильтровальной бумагой. Воронку с продуктом взвешивают и вычисляют массу анализируемой смеси после обработки кислотой.

После этого продукт из воронки сливают в коническую колбу емкостью 200 мл. Воронку три раза промывают дистиллированной водой (каждый раз по 20 мл) и воду сливают в колбу

с продуктом. Содержимое колбы титруют 0,5 *М* раствором гидроксида натрия в присутствии 3—4 капель фенолфталеина до появления слабо-розового окрашивания. Количество серной кислоты, оставшейся в анализируемой смеси и на стенках делительной воронки (g_0, г), вычисляют по формуле

$$g_0 = 0{,}0245V,$$

где V — объем 0,5 *М* раствора NaOH, пошедший на титрование, мл; 0,0245 — содержание серной кислоты, соответствующее 1 мл 0,5 *М* раствора NaOH.

Содержание ароматических углеводородов в анализируемой смеси, % (масс.), рассчитывают по формуле

$$X = \{[g_1 - (g_2 - g_0)\cdot 100]/g_1\} - \text{б. ч.}\cdot M/160,$$

где g_1, g_2 — масса анализируемой смеси до и после обработки кислотой, г; б. ч. — бромное число анализируемой смеси; M — средняя молекулярная масса непредельных углеводородов в анализируемой смеси; 160 — молекулярная масса брома.

Среднее содержание ароматических углеводородов в анализируемой смеси находят из двух определений, если расхождение между ними не превышает 1%.

2.14. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОМЫЛЯЕМОГО ХЛОРА

К омыляемому хлору относят атом хлора, связанный с атомом серы в алкилсульфохлоридах, которые легко образуют поверхностно-активные вещества типа алкилсульфонатов при действии на них гидроксида натрия:

$$RSO_2Cl + 2NaOH \longrightarrow RSO_2ONa + NaCl + H_2O.$$

В две конические колбы емкостью 150 мл каждая с притертыми пробками помещают навески анализируемой смеси по 0,7—1,0 г. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. К навескам приливают по 10 мл 0,2 *М* спиртового раствора NaOH, тщательно взбалтывают и добавляют 3—4 капли раствора фенолфталеина. Если растворы не окрашиваются в розовый цвет, то прибавляют еще немного спиртового раствора щелочи до появления устойчивой розовой окраски. После этого растворы разбавляют дистиллированной водой (по 50 мл), подкисляют 1 *М* азотной кислотой и титруют хлор по Фольгарду. Для этого к полученным смесям постепенно добавляют при взбалтывании такое количество 0,1 *М* раствора нитрата серебра, чтобы образовался хорошо сформировавшийся осадок хлорида серебра и дальнейшее прибавление нитрата серебра не вызывало появление мути:

$$NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + NaNO_3.$$

Затем добавляют по 2 мл раствора железо-аммиачных квасцов и проводят обратное титрование избытка нитрата серебра

0,1 *М* раствором роданида аммония:

$$AgNO_3 + NH_4CNS \longrightarrow AgCNS + NH_4NO_3.$$

Параллельно проводят титрование смеси, которую готовят следующим образом: 10 мл 0,2 *М* спиртового раствора гидроксида натрия разбавляют 50 мл дистиллированной воды, добавляют 3 капли фенолфталеина и нейтрализуют 1 *М* азотной кислотой до появления розовой окраски. Затем к полученному раствору приливают 0,1 *М* раствор нитрата серебра в таком объеме, какой был взят для титрования навески, и 2 мл железо-аммиачных квасцов (холостой опыт).

Содержание омыляемого хлора в анализируемой смеси, % (масс.), вычисляют по формуле

$$X = (б - a)\cdot 0{,}00354K\cdot 100/g,$$

где a — объем 0,1 *М* раствора NH_4CNS, пошедший на титрование навески вещества, мл; $б$ — объем 0,1 *М* раствора NH_4CNS, пошедший на титрование холостой пробы, мл; 0,00354 — содержание хлора, соответствующее 1 мл 0,1 *М* раствора NH_4CNS, г; K — поправка на 0,1 *М* раствор NH_4CNS; g — навеска анализируемого вещества, г.

Из двух параллельных определений находят среднее содержание омыляемого хлора.

2.15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ХЛОРА

В две конические колбы емкостью 100 мл каждая со шлифовыми горлами помещают навески анализируемой смеси по 0,1—0,2 г. Взвешивание проводят на аналитических весах с точностью до 0,0002 г. К навескам приливают по 15 мл *п*-ксилола и добавляют по 1,5—2,0 г металлического натрия, очищенного от оксидной пленки и нарезанного мелкими кусочками. Колбы соединяют с обратными холодильниками и кипятят (на песчаной бане или электроплитке с закрытой спиралью) в течение 1 ч. По окончании нагревания реакционную массу охлаждают и избыток металлического натрия растворяют этанолом. Разбавляют содержимое колб равными объемами дистиллированной воды, подкисляют 1 *М* азотной кислоты и титруют по Фольгарду.

Параллельно проводят титрование смеси, которую готовят следующим образом: к 15 мл *п*-ксилола приливают этанол в объеме, равном объему, взятому для растворения избытка металлического натрия при анализе навески. Полученную смесь разбавляют равным объемом дистиллированной воды, добавляют 3 капли фенолфталеина и подкисляют 1 *М* азотной кислотой до появления розовой окраски. Затем к смеси приливают раствор нитрата серебра в таком объеме, какой был взят при титровании навески, и 2 мл раствора железо-аммиачных квасцов (холостой опыт).

Содержание общего хлора в анализируемой смеси, % (масс.), вычисляют по формуле, которая приведена в методике по определению омыляемого хлора.

ГЛАВА 3

ЛАБОРАТОРНЫЕ УСТАНОВКИ И РЕАКТОРЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Описанные ниже лабораторные установки используют для проведения исследований, целью которых является разработка нового или совершенствование существующего реакционного узла химико-технологического процесса. Они представляют собой прототип реального опытного или промышленного реактора или специально сконструированы для получения кинетических данных, используемых далее для построения кинетической модели исследуемого процесса. Полученные уравнения используют далее для моделирования и оптимизации работы реального опытного или промышленного реактора, а также для установления механизма исследуемых реакций.

В лабораторных условиях могут быть воспроизведены все типы промышленных реакторов: периодические, полупериодические и непрерывные реакторы смешения и вытеснения. Каждый тип реактора может быть приспособлен для проведения гомогенных, гетерогенных или гетерофазных процессов.

3.1. ПЕРИОДИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Лабораторный периодический реактор представляет собой обычно термостатируемую колбу с мешалкой, снабженную термометром и приспособлением для отбора проб (рис. 33—35). Если реактор работает при температуре, близкой к температуре кипения реакционной массы, то его снабжают обратным холодильником для предотвращения уноса растворителя или реакционной массы в виде паров.

Термостатирование может осуществляться либо с помощью подачи теплоносителя в рубашку реактора из термостата (см. рис. 33), либо с помощью системы электрообогрева, состоящей из контактного термометра *3*, терморегулятора *7* и обмотки электрообогрева *4* (см. рис. 34). Используют также термостатируемые бани с жидким теплоносителем (вода, глицерин, силиконовое масло и т. п.) (см. рис. 35). Термостатирование бани осуществляется так же, как и термостатирование реактора (см. рис. 34).

Загрузку всех исходных реагентов в реактор производят до начала реакции. Отбор проб жидкой реакционной массы осуществляют с помощью крана (см. рис. 33, 34) или пипеткой через закрываемое пробкой отверстие *3* (см. рис. 33).

В некоторых периодических процессах происходит образование газообразных или легколетучих продуктов. Удаление га-

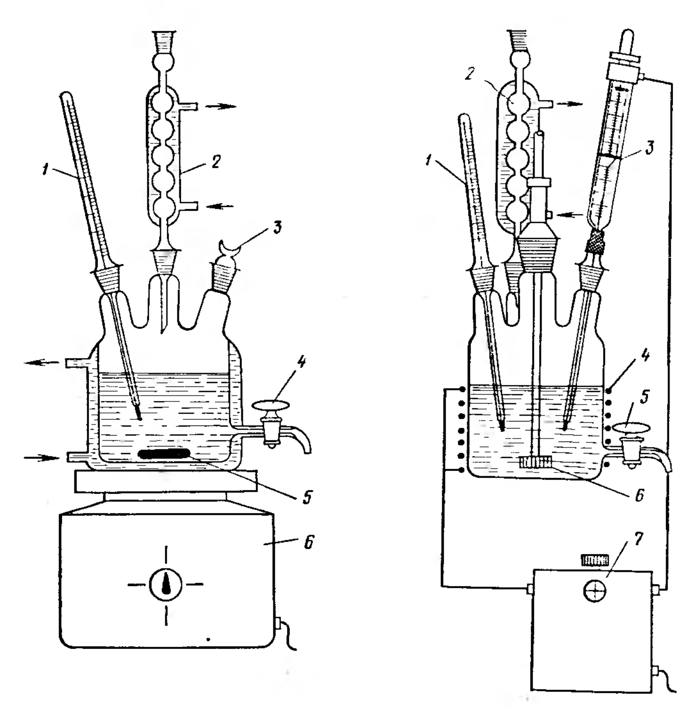


Рис. 33. Периодический лабораторный реактор с магнитной мешалкой и рубашкой для охлаждения:

1 — термометр; *2* — обратный холодильник; *3* — горло для отбора проб пипеткой; *4* — кран для отбора проб; *5* — магнитная мешалка; *6* — мотор магнитной мешалки

Рис. 34. Периодический лабораторный реактор с турбинной мешалкой и электрообогревом:

1 — термометр; *2* — обратный холодильник; *3* — контактный термометр; *4* — обмотка электронагревателя; *5* — кран для отбора проб; *6* — турбинная мешалка; *7* — терморегулятор

зообразных продуктов может осуществляться непосредственно через обратный холодильник (см. рис. 34). В ряде случаев необходимо разделение паров удаляемого продукта и растворителя или компонентов реакционной массы. Для этого периодический реактор, работающий при температуре кипения реакционной массы, снабжают ректификационной колонкой. С помощью колонки производят отбор низкокипящего продукта реакции и возвращение более высококипящих компонентов в реактор, выполняющий роль куба колонки.

В описанных периодических реакторах можно исследовать кинетику гомогенных реакций в растворах, гетерофазных реакций с участием несмешивающихся жидкостей, а также гомогенных и гетерофазных реакций в присутствии твердых гетерогенных катализаторов. При исследовании гомогенных реакций в растворах перемешивание реакционной массы необходимо только для равномерного термостатирования всей реакционной

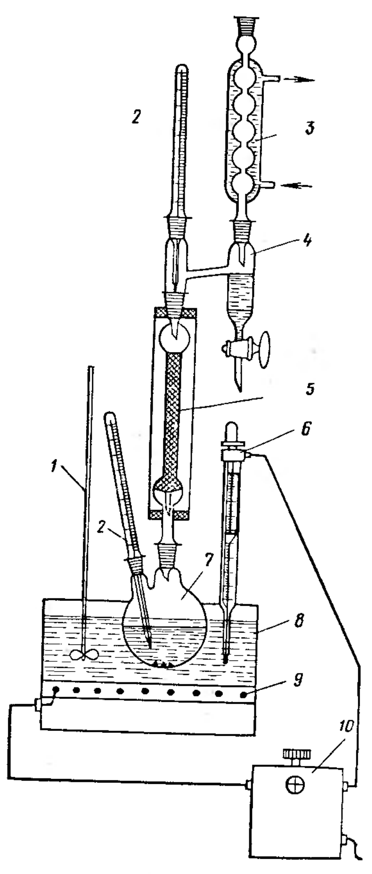


Рис. 35. Периодический лабораторный реактор с ректификационной колонкой для отгона одного из продуктов:

1 — мешалка; *2* — термометр; *3* — обратный холодильник; *4* — приемник продукта реакции; *5* — ректификационная колонка; *6* — контактный термометр; *7* — реактор-куб; *8* — баня с теплоносителем; *9* — обмотка электронагревателя; *10* — терморегулятор

массы. Для этого достаточно магнитной мешалки любого типа (см. рис. 33). При исследовании гетерофазных и гетерогенно-каталитических реакций необходимо более интенсивное перемешивание, обеспечивающее проведение процесса в кинетической области. С этой целью используют быстроходные турбинные мешалки и отражательные перегородки в реакторе, роль которых могут выполнять термометры. Для регулирования интенсивности перемешивания для турбинных мешалок используют двигатели с переменным числом оборотов, которое измеряется с помощью тахометра или косвенно характеризуется напряжением, подаваемым надвигатель. При проведении гомогенной реакции при температуре кипения реакционная масса достаточно интенсивно перемешивается в процессе кипения, и применение мешалки не является необходимым (см. рис. 35).

3.2. ПОЛУПЕРИОДИЧЕСКИЕ РЕАКТОРЫ

Отличительной особенностью полупериодических реакторов является непрерывная подача второго реагента в реактор одного из описанных выше типов. Второй реагент может подаваться в реактор в жидком или газообразном состоянии. Жидкий реагент подают с помощью капельной воронки (рис. 36). Для обеспечения постоянной скорости прикапывания в реактор, гарантированно работающий при атмосферном давлении, используют капельную воронку, снабженную опущенной в жидкость трубкой, соединенной с атмосферой (рис. 36, *а*). В такой воронке давление перед краном постоянно и равно давлению столба жидкости высотой *h*, что обеспечивает достаточно постоянную скорость прикапывания при фиксированном положении крана независимо от уровня жидкости в воронке. Бо́льшая стабиль-

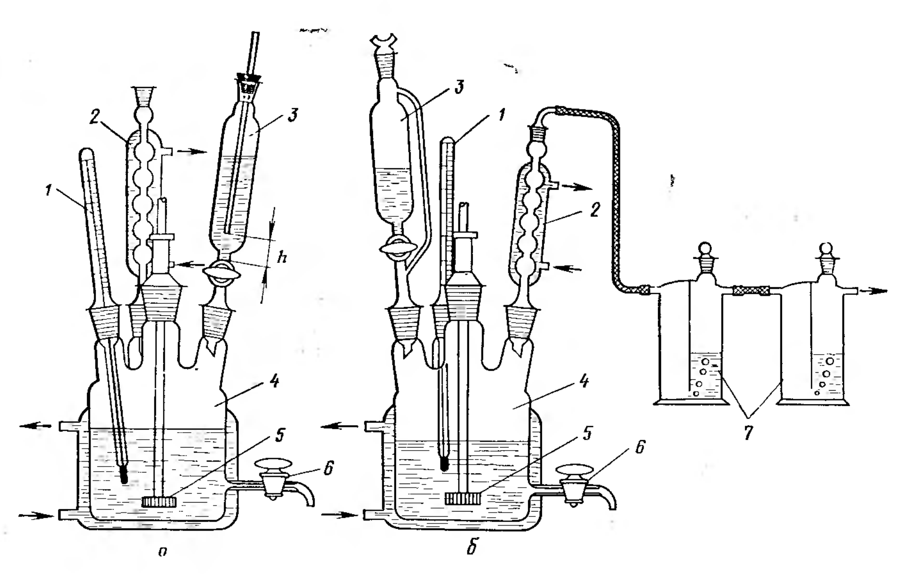
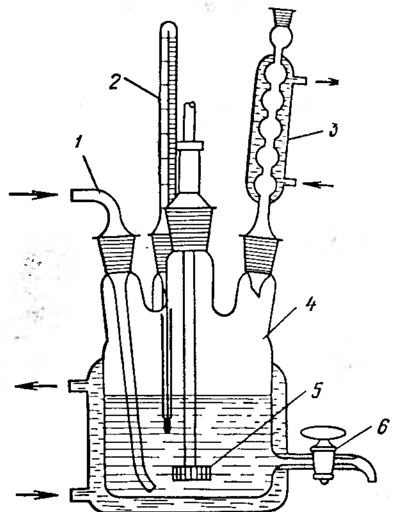


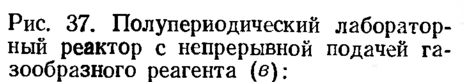
Рис. 36. Полупериодические лабораторные реакторы с непрерывной подачей реагента:

1 — термометр; *2* — обратный холодильник; *3* — капельная воронка с постоянным напором (*а*) или с противодавлением (*б*); *4* — реактор; *5* — турбинная мешалка; *6* — кран для отбора проб; *7* — склянка Тищенко

ность подачи обеспечивается при использовании специальных лабораторных дозировочных насосов для жидкостей. При наличии системы улавливания газообразных продуктов или системы измерения скорости их выхода из реактора давление в реакторе колеблется и несколько превышает атмосферное. В этом случае при отсутствии дозировочных насосов необходимо пользоваться капельной воронкой с противодавлением *3* (рис. 36, *б*).

Непрерывную подачу газообразного реагента осуществляют через барботер в реактор с мешалкой (рис. 37) или в барботажный реактор колонного типа без механических перемешивающих устройств (рис. 38, *а*, *б*).




Рис. 37. Полупериодический лабораторный реактор с непрерывной подачей газообразного реагента (*в*):

1 — барботер для подачи газообразного реагента; *2* — термометр; *3* — обратный холодильник; *4* — реактор; *5* — турбинная мешалка; *6* — кран для отбора проб

Подачу газа можно осуществлять из газометра, как при калибровке реометров (см. рис. 11, 12), или из баллона с использованием предохранительного гидравлического затвора (см. рис. 6). Способы измерения скорости подачи газа описаны в гл. 2.

Необходимая скорость массопередачи для обеспечения кинетической области протекания реакции газа с жидкостью достигается интенсивным перемешиванием в реакторе с мешалкой (см. рис. 37) или достаточно высокой скоростью подачи газа в барботажных колонных реакторах (см. рис. 38, *а*, *б*). Реактор, изображенный на рис. 38, *б*, снабжен дополнительно циркуляционной трубкой *10*, которая усиливает перемешивание реакционной массы жидкости в колонке и обеспечивает выход реакции в кинетическую область при более низких расходах газа. Барботажные колонки (см. рис. 38, *а*, *б*) снабжены обратными холодильниками *3* и приемниками конденсата *4*, в которых можно отделять образующуюся в реакции воду или летучие

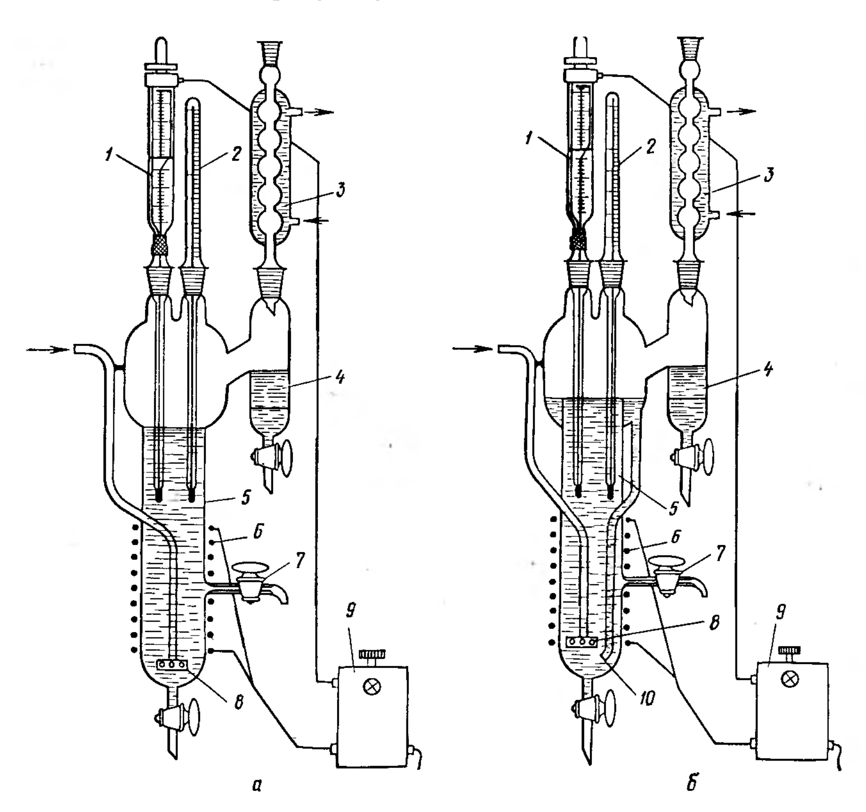


Рис. 38. Лабораторные полупериодические реакторы для проведения гетерофазных реакций газ — жидкость без циркуляции (*а*) и с циркуляцией реакционной массы (*б*):

1 — контактный термометр; *2* — термометр; *3* — обратный холодильник; *4* — приемник конденсата; *5* — реактор; *6* — обмотка электронагревателя; *7* — кран для отбора проб; *8* — барботер; *9* — терморегулятор; *10* — циркуляционная трубка

продукты. Такой же насадкой можно снабдить и барботажный реактор с мешалкой (см. рис. 37).

Термостатирование, как и в периодических реакторах, осуществляют с помощью рубашки и термостата (см. рис. 36, 37) или электрообогрева (см. рис. 38).

3.3. НЕПРЕРЫВНЫЕ РЕАКТОРЫ ПОЛНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Непрерывные реакторы вытеснения используют в лабораторной практике в основном для проведения реакций в газовой фазе, как гомогенных, так и гетерогенных. Реактор *1* пред-

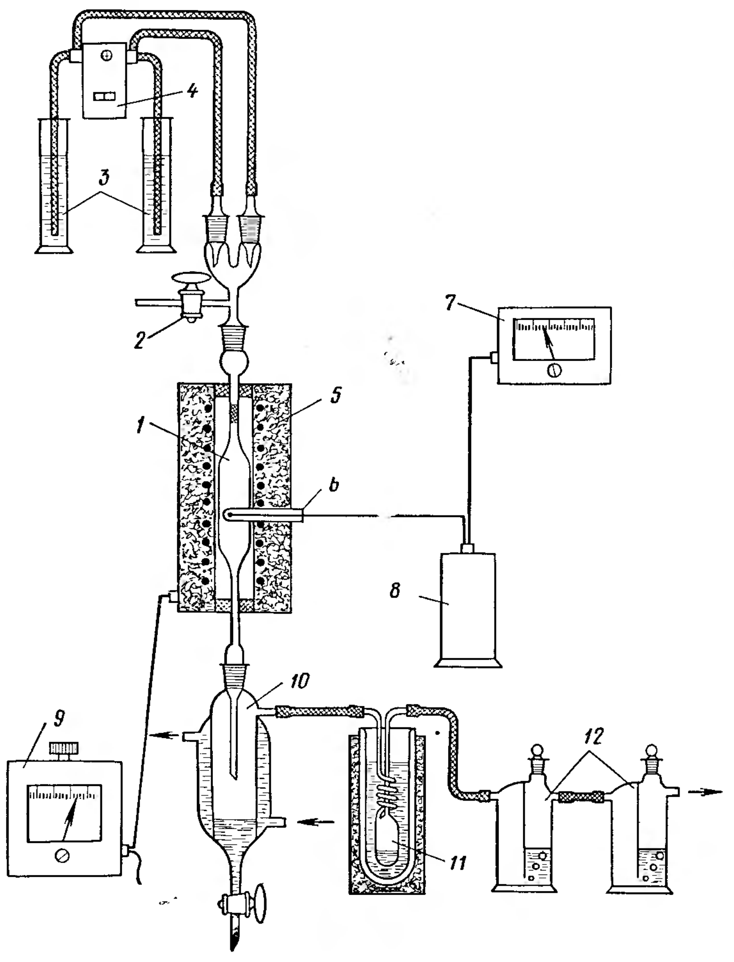


Рис. 39. Лабораторная установка с реактором полного вытеснения и устройством для улавливания легколетучих продуктов реакции:

1 — реактор; *2* — кран; *3* — мерные цилиндры с жидкими реагентами; *4* — двухпозиционный насос-дозатор; *5* — электропечь; *6* — термометр; *7* — милливольтметр; *8* — сосуд Дьюара; *9* — автотрансформатор; *10* — приемник конденсата; *11* — ловушка для легколетучих веществ; *12* — склянки Тищенко

ставляет собой полную (рис. 39) или заполненную катализатором (рис. 40, 41) трубку диаметром от 5 до 20 мм и длиной от 0,2 до 1,0 м. Трубку термостатируют с помощью рубашки и термостата (рис. 41), электроспирали или специальной электропечи (рис. 39, 40). Измерение температуры внутри реактора проводят с помощью термопар, помещенных в слой катализатора (рис. 40, 41) или в полую трубку реактора (см. рис. 39). В ряде случаев необходимо измерение температуры по высоте слоя катализатора (см. рис. 41), которая может быть различной для сильно экзо- или эндотермических реакций. Регулирование температуры осуществляют с помощью автотрансформаторов (см. рис. 39, 40) или терморегулятора *13* (см. рис. 41).

Исходные реагенты в жидком или газообразном состоянии можно подавать как в верхнюю (см. рис. 39, 40), так и в ниж-

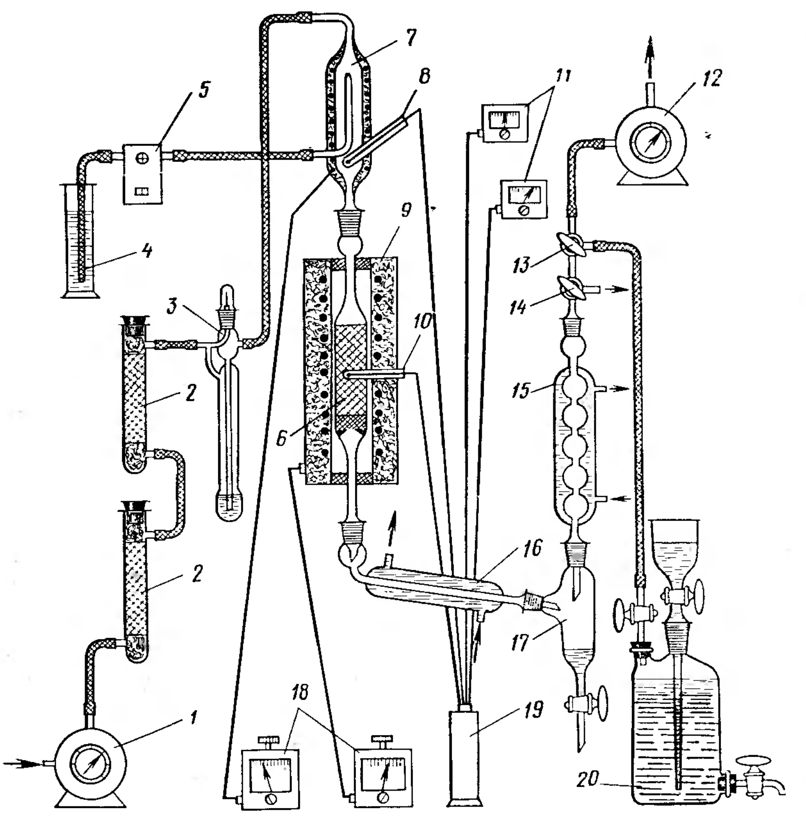


Рис. 40. Лабораторная установка с реактором полного вытеснения и с газометром для сбора реакционных газов:

1, 12 — газовые часы; *2* — колонки с адсорбентами; *3* — реометр; *4* — мерный цилиндр с жидким реагентом; *5* — насос-дозатор; *6* — реактор с катализатором; *7* — испаритель-перегреватель; *8, 10* — термопары; *9* — электропечь; *11* — милливольтметр; *13, 14* — трехходовые краны; *15* — обратный холодильник; *16* — прямой холодильник; *17* — приемник конденсата; *18* — автотрансформаторы; *19* — сосуд Дьюара; *20* — газометр

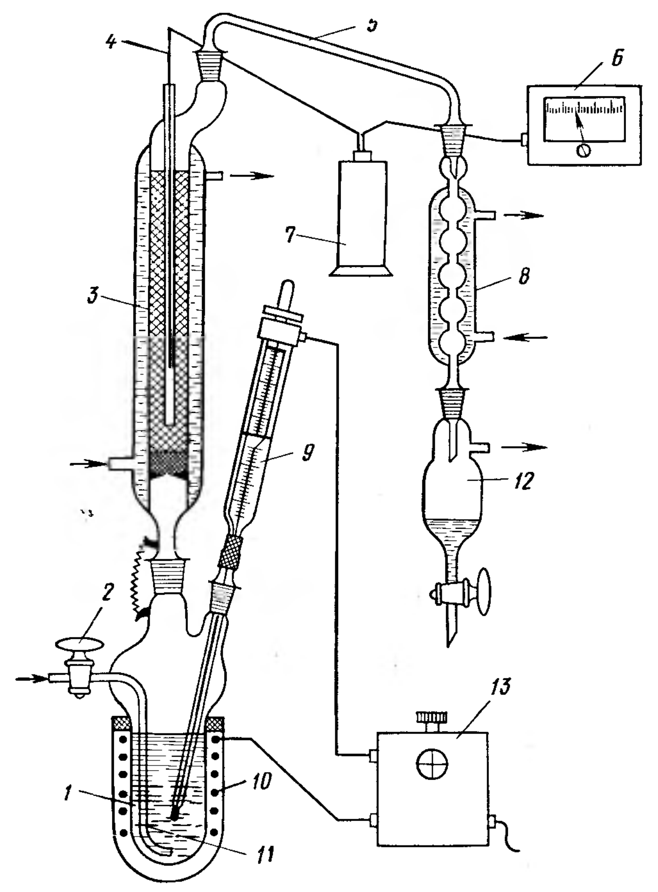


Рис. 41. Лабораторная установка с термостатированным реактором полного вытеснения:

1 — испаритель; *2* — кран барботера; *3* — реактор с катализатором; *4* — термопара; *5* — переходник; *6* — милливольтметр; *7* — сосуд Дьюара; *8* — обратный холодильник; *9* — контактный термометр; *10* — обмотка электронагревателя; *11* — барботер; *12* — приемник конденсата; *13* — терморегулятор

нюю часть (см. рис. 41) реактора. Газообразные реагенты подают из газометра или из баллона. Скорость их подачи регулируется краном или вентилем на баллоне. Расход контролируют реометром *3* (см. рис. 40), а общее количество поданного газа замеряется при необходимости с помощью газовых часов *1* (см. рис. 40). Жидкие исходные реагенты подают с помощью капельной воронки с противодавлением *3* (см. рис. 36, *б*) или дозировочным насосом (см. рис. 39, 40). Испарение подаваемого жидкого реагента производится на входе в реактор, специально снабженный для этого небольшим слоем инертной насадки (см. рис. 39) или в отдельном испарителе-перегревателе *7* (см. рис. 40), обеспечивающем испарение исходного реагента и нагревание его до температуры реакции.

Удобным способом дозировки относительно низкокипящего исходного реагента является насыщение второго газообразного реагента его парами в испарителе *1* (см. рис. 41). Расход жидкого исходного реагента, находящегося в испарителе, устанавливают, задав температуру жидкости, которую регулируют контактным термометром *9* и терморегулятором *13*. При таком способе дозировки обеспечивается постоянство соотношения газообразного и жидкого реагентов, которое не зависит от колебаний расхода газа.

В ряде случаев в лабораторных условиях необходима специальная установка для получения газообразного реагента. Простейшая установка, пригодная для синтеза ацетилена, хлора, хлороводорода, сероводорода и некоторых других газов, изображена на рис. 42. В колбу *1* и капельную воронку *2* помещают исходные реагенты для синтеза газа. Так, для синтеза ацетилена в колбу помещают карбид кальция, а в воронку — насыщенный водный раствор хлорида калия, для синтеза хлора в колбу насыпают перманганат калия, а в воронку — концентрированную хлороводородную кислоту, для получения хлороводорода в колбу — концентрированную хлороводородную кислоту, в воронку — концентрированную серную кислоту, для синтеза сероводорода в колбу — сульфид железа, в воронку — концентрированную хлороводородную кислоту. Склянка Тищенко *4* и адсорбционная колонка *5* предназначены для очистки и при необходимости — для осушки получаемых газов. Для осушки хлора и хлороводорода в склянку Тищенко помещают концентрированную серную кислоту; хлороводород можно дополнительно осушить прокаленным хлоридом кальция, помещенным в поглотительную колонку *5*. Для очистки ацетилена от примесей склянку Тищенко заполняют раствором, содержащим 200 мл воды, 44 г бихромата калия и 35 мл концентрированной серной кислоты.

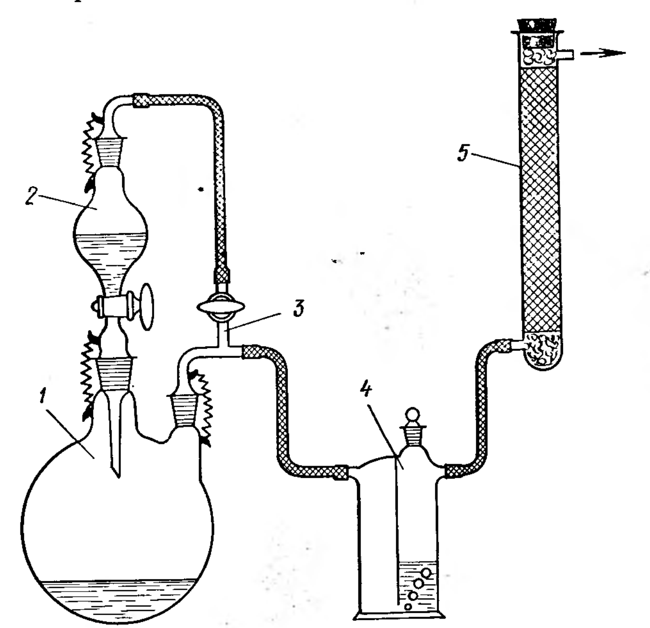


Рис. 42. Лабораторная установка для получения газа:
1 — колба; *2* — капельная воронка; *3* — тройник с краном; *4* — склянка Тищенко; *5* — колонка с адсорбентом

Для синтеза газообразных исходных реагентов можно использовать и лабораторные установки, изображенные на рис. 39—41. В частности, на установке, изображенной на рис. 39, можно получать газообразные олефины дегидратацией соответствующих спиртов, используя в качестве катализатора оксид алюминия, который помещают в трубку реактора *1*.

Получаемые на установках, изображенных на рис. 39—42, газы можно собирать в газометры для последующего использования или непосредственно подавать на другую установку в качестве исходного сырья. Скорость подачи газа в последнем случае регулируется скоростью прикапывания исходного жидкого реагента на установке, изображенной на рис. 42, или дозировки его насосом на установке, изображенной на рис. 39.

Каждая лабораторная установка непрерывного действия (см. рис. 39—41), а также при необходимости и полупериодические установки (см. рис. 36—38) имеют систему улавливания, сбора, измерения количества или скорости образования продуктов реакции. Некоторые варианты таких систем приведены на рис. 39—41. На рис. 40 изображена лабораторная установка для исследования реакции, в которой образуется жидкий и газообразный продукт. В холодильнике *16* происходит конденсация жидкого продукта, в сепараторе *17* его отделяют от газов. Количество газообразного продукта можно измерить с помощью газовых часов *12* или газометра *20*. Трехходовой кран *14* предназначен для отбора проб для анализа состава газообразного продукта.

На установке, изображенной на рис. 39, жидкий продукт собирается в охлаждаемых приемниках *10* и *11*. Приемник *11*, помещенный в охлаждаемый ледяной водой или сухим льдом сосуд Дьюара, предназначен для конденсации и сбора низкокипящих продуктов. Склянки Тищенко *12* на этой установке используют для химического поглощения газообразного продукта реакции (например, хлороводорода — щелочью). Система улавливания на установке, изображенной на рис. 41, предназначена только для сбора жидкого продукта реакции.

3.4. РЕАКТОРЫ ПОЛНОГО СМЕШЕНИЯ

Непрерывные реакторы полного смешения изображены на рис. 43—45. Реактор *1* (рис. 43) предназначен для исследования гомогенных реакций в растворе. Он снабжен рубашкой

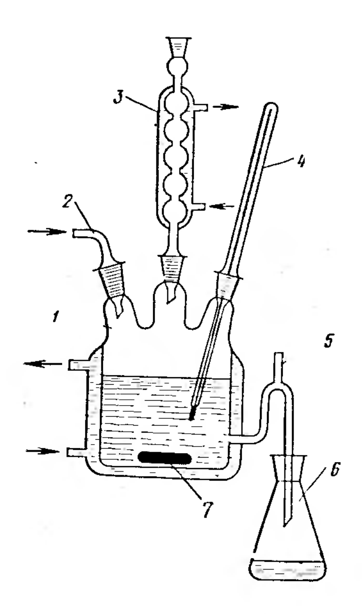


Рис. 43. Лабораторный реактор полного смешения для исследований гомогенных реакций в растворе:

1 — реактор; *2* — трубка для подачи исходных реагентов; *3* — обратный холодильник; *4* — термометр; *5* — трубка для стекания реакционной массы; *6* — приемник реакционной массы; *7* — магнитная мешалка

для термостатирования, термометром *4*, обратным холодильником *3* и магнитной мешалкой *7*. Жидкие исходные реагенты непрерывно подаются в реактор через трубку *2* дозирующим насосом или с помощью капельной воронки. Через трубку *5*, выполненную в виде утки для поддержания постоянного уровня в реакторе, реакционная масса непрерывно поступает в приемник *6*.

Реактор *1* (см. рис. 44) приспособлен для исследования гетерофазных реакций газ — жидкость. Температуру в нем поддерживают с помощью контактного термометра *6*, терморегулятора *7*. Жидкие исходные реагенты подают дозирующим насосом или с помощью капельной воронки через трубку *3*. Газообразный реагент из газометра или баллона, пройдя систему очистки и измерения (см. рис. 44), подают через барботер *2*. Перемешивание для обеспечения высокой скорости массопередачи и возможности выхода в кинетическую область обеспечивается турбинной мешалкой *8* с регулируемым и измеряемым числом оборотов. Жидкая реакционная масса через трубку *10* непрерывно поступает в приемник *11*, который при необходимости можно охлаждать. Газообразные продукты реакции непрерывно выводятся через обратный холодильник *5* и поступают в систему улавливания.

На рис. 45 представлен один из вариантов проточно-циркуляционной установки для исследования кинетики гетерогенно-каталитических реакций в реакторе полного смешения. Реакция осуществляется на поверхности гетерогенного катализатора *1*, помещенного в среднюю часть установки. Термостатированная с помощью электрообмотки *9* и автотрансформатора *6* газообразная реакционная масса циркулирует в полом пространстве реактора под действием поршня *2*, проходя через слой катализатора и отверстие *10* в цилиндре поршня. Движение поршня обеспечивается с помощью переменного магнитного поля, создаваемого катушкой *4*, в котором совершает колебательное движение в вертикальном направлении железный сердечник *3*, запаянный в верхнюю часть штока поршня. В нижней части цилиндра имеется пружина *7*, смягчающая удар штоком порш-

ня в основание цилиндра при остановке колебаний поршня. Температура в слое катализатора *1* замеряется термопарой *13*. Смесь реагентов в газообразном и парообразном состоянии непрерывно подается через штуцер *5*. Реагенты дозируют и предварительно смешивают одним из описанных выше способов (см. рис. 39—41).

Интенсивная циркуляция реакционной массы с помощью поршня *2* обеспечивает условия идеального смешения, и ее состав в реакторе идентичен составу смеси, непрерывно выходящей из реактора через штуцер *12*. Для обеспечения эффективной циркуляции газов в реакторе сопротивление штуцера движению газового потока должно быть выше, чем сопротивление слоя катализатора *1*. Непрерывно выходящую из реактора через штуцер *12* газообразную реакционную массу при необходимости конденсируют с помощью холодильника, конденсат отделяют в приемнике-сепараторе *15*, а газообразные продукты

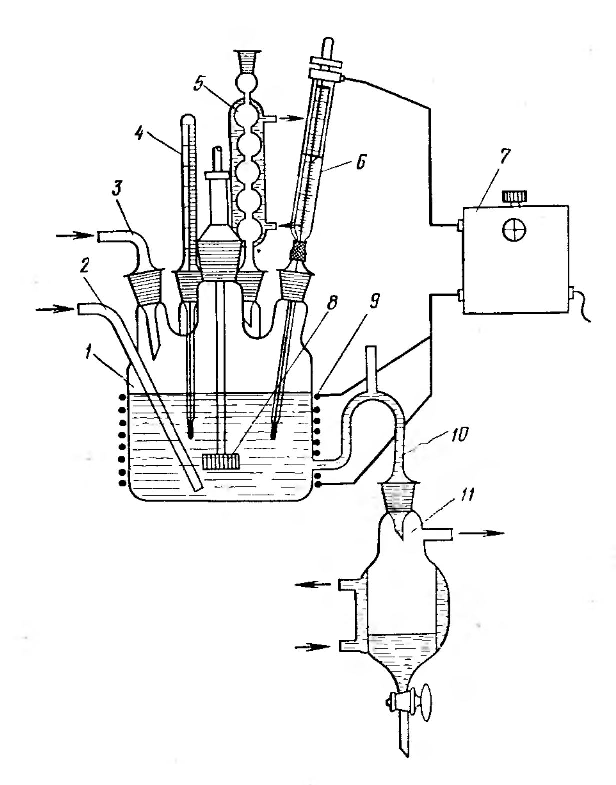


Рис. 44. Лабораторный реактор для исследования гетерофазных реакций газ — жидкость:

1 — реактор; *2* — барботер; *3* — трубка для жидких реагентов; *4* — термометр; *5* — обратный холодильник; *6* — контактный термометр; *7* — терморегулятор; *8* — турбинная мешалка; *9* — обмотка электронагревателя; *10* — трубка для стекания реакционной массы; *11* — приемник реакционной массы

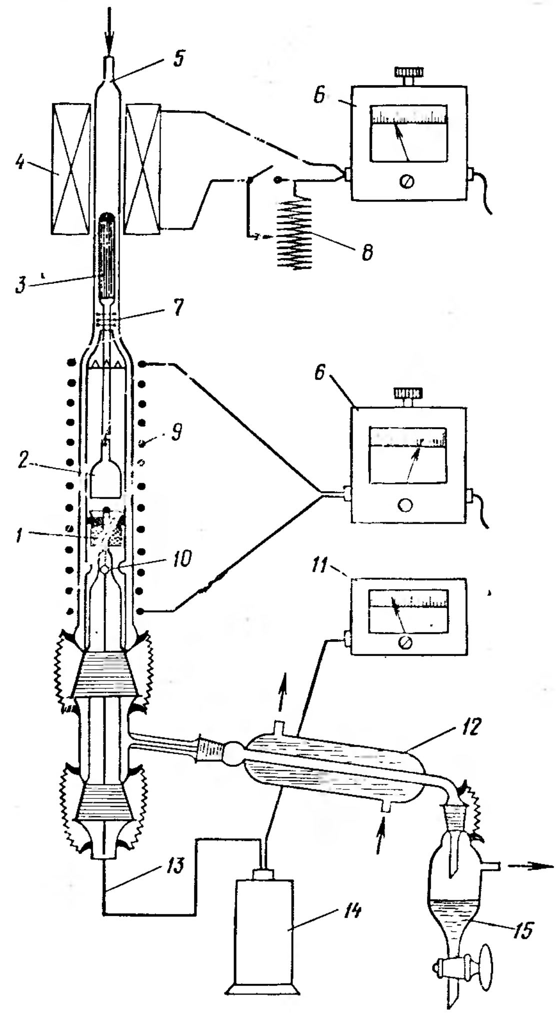


Рис. 45. Лабораторная установка для исследования гетерогенно-каталитических газофазных реакций.

1 — реактор с катализатором; *2* — поршень; *3* — полоски из трансформаторного железа; *4* — индукционная катушка; *5* — трубка для подачи исходных реагентов; *6* — автотрансформаторы; *7* — стальиая пружииа; *8* — реостат; *9* — обмотка электроиагревателя; *10* — отверстия для циркуляции газов; *11* — милливольтметр; *12* — холодильник; *13* — термонара; *14* — сосуд Дьюара; *15* — приемник жидких продуктов реакции

собирают или поглощают одним из описанных выше способов (см. рис. 39, 40).

3.5. СПЕЦИАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПРОСТЫХ РЕАКЦИЙ

При исследовании кинетики простых реакций для получения кинетической модели удобно пользоваться периодическими ре-

акторами, приспособленными для измерения каких-либо физических свойств реакционной массы, являющихся функцией концентраций исходных реагентов или продуктов реакции. Это может быть оптическая плотность в видимой или УФ-области спектра, давление насыщенного пара над реакционной массой, объем или плотность реакционной массы, диэлектрическая проницаемость, электропроводность, значение pH, объем поглощенного реакционной массой газа и др. При этом кинетические эксперименты удобнее проводить в такой области изменения концентраций реагента, где измеряемое физическое свойство линейно связано с концентрацией c реагента. Например, в области соблюдения закона Генри при измерении парциального давления P насыщенного пара одного из реагентов над реакционной массой $P=Hc$ (H — константа Генри) или закона Ламберта — Бера при измерении оптической плотности раствора $D=\varepsilon' c$ и т. п. Результатом кинетического эксперимента является в этих случаях зависимость какого-либо физического свойства реакционной массы от времени. При необходимости их легко пересчитать в зависимость концентрации от времени.

Ниже приведено описание наиболее простых установок, используемых для измерения некоторых физических свойств реакционной массы в ходе реакции.

3.5.1. Манометрический прибор

Установку для исследования кинетики реакции по изменению давления пара реакционной массы удобно использовать, когда один из исходных реагентов или продуктов реакции имеет достаточно высокую упругость пара при температуре реакции. В этом случае протекание реакции сопровождается существенным изменением парциального давления этого вещества, которое легко зафиксировать с помощью манометрического прибора *3* (рис. 46).

Для проведения кинетического эксперимента исходную смесь реагентов помещают в реакционный сосуд *2*, присоединяют к манометрическому прибору *3* и закрывают кран *9*. Затем реакционный сосуд замораживают в чашке с жидким азотом или со смесью ацетона с сухим льдом и вакуумируют прибор через трубку *8* и кран *9*. После размораживания прибор помещают в термостатируемый с помощью нагревательного элемента *12*, терморегулятора *14* и контактного термометра *7* стакан, включают магнитную мешалку *13* и начинают отсчет давления в показывающем колене манометра *5* по времени (P_t). Парциальное давление исходного низкокипящего реагента (P) в области соблюдения закона Генри пропорционально его концентрации в реакционной массе и равно разности текущего и конечного давления $P_t—P_\infty$. Если низкокипящий компонент является продуктом реакции, его парциальное давление пропорционально разности текущего и начального давления $P_t—P_0$.

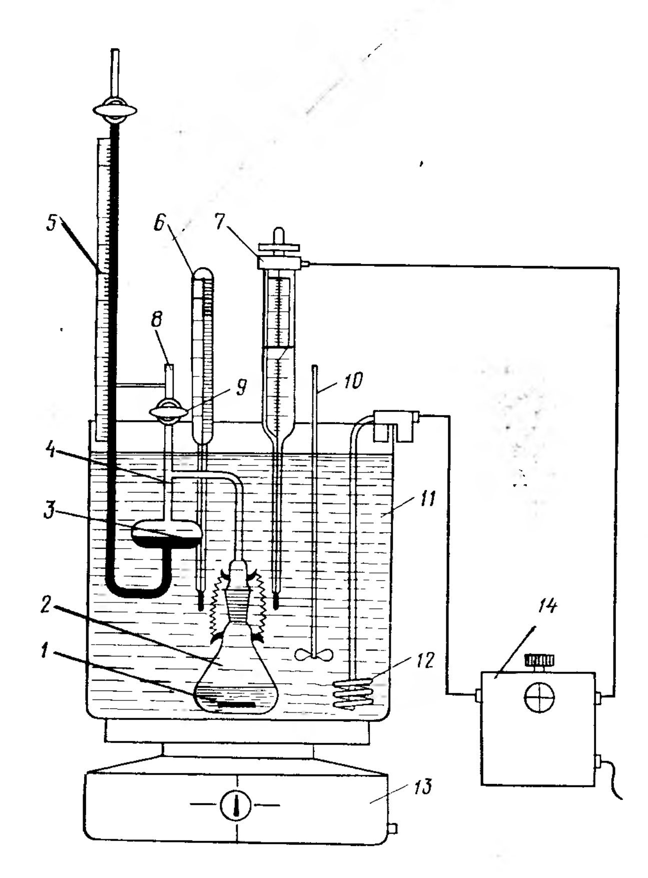


Рис. 46. Установка для исследования кинетики реакции манометрическим методом:

1 — магиитиая мешалка; *2* — реактор; *3* — чашечный ртутиый маиометр; *4* — манометрический прибор; *5* — показывающее колено маиометра; *6* — термометр; *7* — контактный термометр; *8* — трубка для соедннения маиометра и реактора с атмосферой; *9* — кран; *10* — мешалка; *11* — стакан с теплоиосителем; *12* — электронагреватель; *13* — мотор магнитной мешалкн; *14* — терморегулятор

Значения P_0 или P_∞ могут быть замерены непосредственно в ходе эксперимента или в холостом опыте: P_∞ — без низкокипящего исходного реагента, P_0 — без катализатора, когда реакция не идет.

При последующей обработке полученных кинетических зависимостей $c=P/H$ от времени важно обратить внимание на долю низкокипящего реагента, находящегося в газовой фазе. Если она не превышает 5%, что гарантировано при значениях $H<1500$ (мм рт. ст.·л)/моль, переходом низкокипящего реагента из газовой фазы в жидкую (или наоборот) в ходе реакции можно пренебречь. В противном случае в полученные значения кинетических констант необходимо вносить поправки, учитывающие этот переход.

3.5.2. Волюмометрический прибор

В тех случаях, когда растворимость газообразного реагента (или продукта реакции) мала [$H>$(10 000 мм рт. ст.·л)/моль], удобно измерять его поглощение реакционной массой (или выделение газа) при постоянном давлении с помощью волюмометрической установки (рис. 47). Она состоит из термостатируемого реактора *8*, снабженного при необходимости обратным холодильником *6*. Реактор соединен гибким шлангом с газовой бюреткой *2* и дифференциальным манометром *9*. Термостатируемая рубашка газовой бюретки последовательно соединена с рубашкой реактора.

Перед началом кинетического эксперимента исходная смесь жидких реагентов помещается в реактор *8*. Газовая бюретка освобождается от газа поднятием уравнительного сосуда *1* до

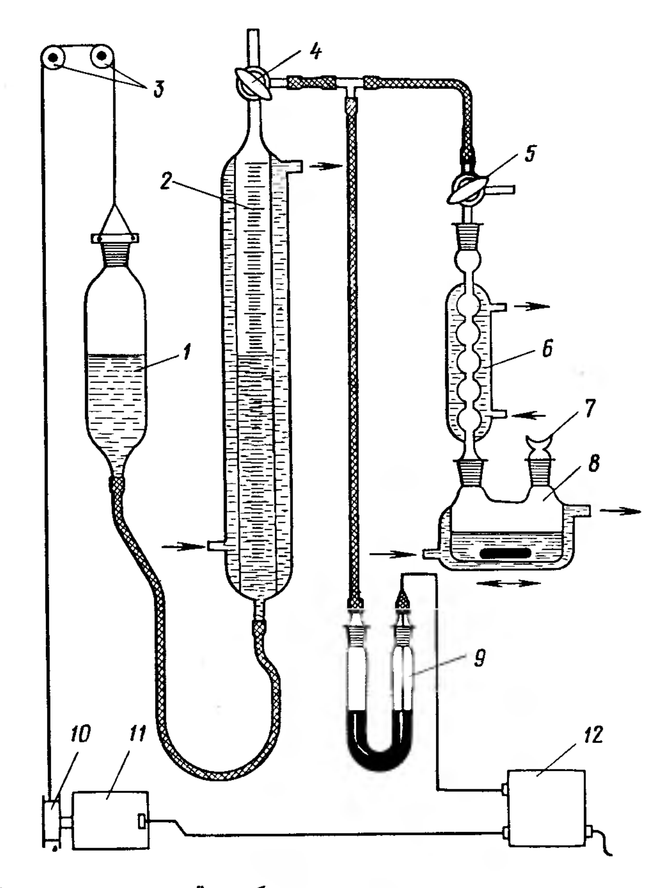


Рис. 47. Волюмометрический прибор:

1 — уравнительный сосуд; *2* — газовая бюретка; *3* — ролнки; *4, 5* — трехходовые краны; *6* — обратиый холодильник; *7* — пробка; *8* — реактор; *9* — днфференциальный манометр; *10* — шкив для троса; *11* — электронагреватель; *12* — реле

верхней отметки. Газообразный исходный реагент для заполнения системы подают через трехходовой кран *5* при открытом кране *4*, пробке *7* и при отсутствии жидкости в дифманометре *9*.

После пропускания 3—5-кратного объема газа по отношению к объему продуваемой системы продувку заканчивают путем закрытия пробки *7*, заполнения жидкостью дифманометра *9* и перевода крана *4* в положение, соединяющее газовую систему прибора с газовой бюреткой. В этом положении крана *4* газовая бюретка полностью заполняется исходным газообразным реагентом. Затем реакционный сосуд *8* термостатируют с помощью циркулирующего через его рубашку теплоносителя и начинают отсчет объема поглощенного газообразного реагента с помощью газовой бюретки *2*. В ходе эксперимента реакционную массу интенсивно перемешивают магнитной мешалкой или встряхивают реактор на качалке или вибраторе. Перемешивание должно быть достаточно интенсивным, чтобы обеспечить высокую скорость массообмена для протекания реакции в кинетической области. Отсчет объема по времени проводят при постоянном давлении и совмещении уровня жидкости в бюретке *2* и уравнительном сосуде *1*. Отсчет можно проводить вручную или с помощью автоматической системы, изображенной на рис. 47, которая состоит из контактного дифференциального манометра *9*, реле *12* и электродвигателя *11* с подъемным устройством *10*. Контактный манометр заполняют электропроводящей жидкостью. При поглощении газа происходит некоторое падение давления, вызывающее размыкание контактов и включение с помощью реле *12* двигателя *11*, осуществляющее подъем уравнительного сосуда *1* до выравнивания давления и замыкания контакта на манометре *9*.

В результате кинетического эксперимента получают зависимость объема поглощенного газообразного реагента от времени, которую при необходимости легко пересчитать в зависимость от времени концентраций исходных веществ или продуктов реакции в реакционном сосуде.

3.5.3. Дилатометр

За скоростью реакций в растворе, сопровождающихся изменением суммарного числа молей исходных веществ и продуктов реакции и вследствие этого плотности реакционной массы, удобно следить с помощью дилатометра (рис. 48). Он состоит из реакционного сосуда *1* емкостью 20—100 мл с магнитной мешалкой *2* и калиброванных капилляров *3* диаметром 0,02—0,2 мм и длиной 20—100 см. Реакционный сосуд и капилляры заключены в рубашку *4*, через которую прокачивают термостатируемый теплоноситель. Исходную реакционную массу заливают через левый капилляр, снабженный воронкой с таким расчетом, чтобы после термостатирования уровень жидкости находился в нижней части капилляра, если реакция протекает

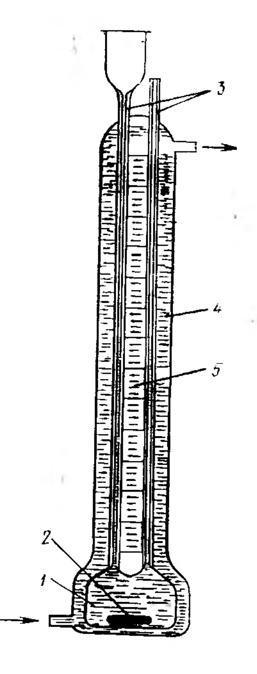


Рис. 48. Дилатометр:
1 — реактор; *2* — магнитная мешалка; *3* — капиллярные трубки; *4* — рубашка для термостатирования; *5* — шкала для измерений

с увеличением объема, и в верхней части, если плотность реакционной массы по мере превращения возрастает.

После включения мешалки и термостатирования начинают отсчет измерения уровня реакционной массы в капиллярах во времени. В определенном интервале концентраций исходных реагентов общее изменение уровня жидкости в капиллярах между точками начала и конца реакции пропорционально начальной концентрации. Коэффициент пропорциональности α между разностью высот уровней жидкости в капиллярах Δh и начальной концентрацией c_0 ($c_0 = \alpha \Delta h$) легко определить экспериментально. Экспериментальные зависимости Δh от времени при необходимости пересчитывают в зависимости концентрации от времени.

3.5.4. Кювета спектрофотометра в качестве реактора

Кинетику реакций в растворе, в процессе которых изменяется суммарная оптическая плотность при некоторой длине волны, удобно исследовать спектрофотометрическим методом. Кюветы спектрофотометра термостатируют и одну из них используют в качестве реактора. В кювету сравнения помещают растворитель и другие компоненты реакционной массы за исключением реагента, ответственного за изменение оптической плотности в ходе реакции. Для измерения выбирают длину волны, при которой разница оптической плотности реакционной массы до и после реакции максимальна. Зависимость оптической плотности от времени регистрируют с помощью самописца или путем замеров через фиксированные промежутки времени.

Оптическая плотность D компонента раствора связана с его концентрацией c законом Ламберта — Бера:

$$D = \lg (I_0/I) = \varepsilon dc,$$

где I_0 и I — интенсивность излучения до и после прохождения образца; ε — молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см); d — толщина слоя, см.

Наиболее часто встречающиеся отклонения от закона Ламберта — Бера, вызванные разными причинами, учитывают коэффициентом a_i, не зависящим от концентрации. При этом линейность зависимости от c сохраняется:

$$D_i = a_i + b_i c_i.$$

В тех случаях, когда в ходе реакции оптическая плотность исходных реагентов и продуктов реакции изменяется, суммарное текущее D_t и конечное D_∞ значения оптической плотности можно выразить уравнениями:

$$D_t = \sum D_{i,t} = \sum a_i + \sum b_i c_{i,t},$$
$$D_\infty = \sum D_{i,\infty} = \sum a_i + \sum b_i c_{i,\infty}.$$

Отсюда

$$D_t - D_\infty = \sum b_i c_{i,t} - \sum b_i c_{i,\infty}.$$

Например, для реакции $A + Y \rightarrow B$, в которой регистрируется суммарное изменение оптической плотности A и B, получим

$$D_t - D_\infty = b_A c_A + b_B c_B - b_A c_{A,\infty} - b_B c_{B,\infty} =$$
$$= b_A c_A + b_B (c_{A,0} - c_A) - 0 - b_B c_{A,0} = (b_A - b_B) c_A.$$

Таким образом, величина $D_t - D_\infty$ пропорциональна концентрации исходного реагента и может быть использована как ее эквивалент при обработке кинетических данных.

ГЛАВА 4

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ, ПОЛУЧЕННЫМ НА ЛАБОРАТОРНЫХ УСТАНОВКАХ

4.1. ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ

Контроль за протеканием химического процесса в периодических и полупериодических реакторах (см. рис. 33—45) осуществляют путем отбора проб реакционной массы через фиксированные промежутки времени и их последующего анализа на содержание ключевых веществ. Для анализа используют газожидкостную хроматографию, титриметрические, фотокалориметрические, спектрофотометрические и другие методы.

Как правило, при отборе пробы с помощью пробоотборника или пипеткой сразу замеряют ее точный объем или массу. При этом заранее приготовленные емкости для проб могут содержать реагент, используемый для обратного титрования, стоп-реагент для остановки реакции, вещество внутреннего стандарта при газохроматографическом анализе, реагенты для фотокалориметрического определения концентраций и т. п. Результаты эксперимента представляют в виде зависимостей концентраций ключевых веществ от времени, которые используют затем для количественного описания исследуемого процесса. При использовании описанных в гл. 3 специальных установок (см. рис. 46—48) для исследования кинетики простых реакций по изменению какого-либо физического свойства реакционной массы получают зависимость этого свойства от времени, которую пересчитывают затем в зависимости концентрации от времени (см. разд. 3.5).

При проведении кинетического эксперимента в периодическом реакторе (см. рис. 33—35) и в специальных установках для исследования кинетики простых реакций (см. рис. 46—48) важно правильно зафиксировать нулевую (начальную) точку отсчета времени. При исследовании реакций в растворах обычно термостатируют основную массу исходных реагентов в условиях, когда реакция не идет (без катализатора или в отсутствие одного из реагентов).

Раствор катализатора или одного из отсутствующих реагентов термостатируют отдельно, и момент приливания их в реактор принимают за нулевую точку отсчета времени. В тех случаях, когда такой прием из-за особенностей эксперимента невозможен, за нулевую точку принимают время достижения реакционной массой заданной температуры. Время разогрева определяют при этом экспериментально. В зависимости от отношения поверхности теплообмена к объему и других особенностей реактора это время составляет от 2 до 15 мин. В нулевой точке отсчета времени при этом необходимо отобрать первую пробу или сделать замер физического свойства реакционной массы, состав которой будет отличаться от исходного из-за протекания реакции во время разогрева.

В полупериодическом реакторе (см. рис. 36—38) за нулевую точку отсчета времени принимают момент начала подачи одного из реагентов в заранее термостатированный реактор.

Контроль за протеканием химического процесса в проточных реакторах (см. рис. 39—42) осуществляют путем измерения потоков ключевых веществ на выходе из реактора. Измерение потоков начинают после выхода реактора на стационарный режим, который наступает через промежуток времени, равный двум-трем временам пребывания реакционной массы в реакторе. Стационарный режим характеризуется постоянством состава реакционной массы на выходе из реактора во времени.

Методика измерения скорости выхода ключевых веществ из реактора зависит от фазового состояния реагентов. Если вся реакционная масса после охлаждения газообразна, измеряют ее объемный расход с помощью реометра или ротаметра или объем за какой-то промежуток времени с помощью газовых часов или газометра (см. рис. 40). Затем одним из методов анализа определяют концентрации или парциальные давления компонентов газовой смеси и рассчитывают мольные потоки ключевых веществ.

Если все компоненты реакционной массы или их часть конденсируются после охлаждения (см. рис. 39—41, 45), измеряют количество жидкого продукта за фиксированный промежуток времени работы установки в стационарном режиме и анализируют его состав. При неполной конденсации анализируют дополнительно состав газового потока и измеряют его расход. В ряде случаев удобно использовать химические поглотители компонентов газового потока (см. рис. 39), выходящего из реактора (например, поглощение хлороводорода раствором щелочи). В этом случае достаточно титровать пробы, отбираемые из поглотительной склянки, через фиксированные промежутки времени. При известном количестве поглотителя и его начальной концентрации легко вычислить мольный поток поглощенного компонента.

Полученные данные о мольных потоках ключевых веществ после реактора (F_i) при заданных расходах исходных веществ ($F_{i,0}$) используют для вычисления степени превращения (конверсии) исходных веществ:

$$X_i = (F_{i,0} - F_i)/F_{i,0}$$

и выходов продуктов реакции по основному реагенту $x_i^{\rm A}$:

$$x_i^{\rm A} = (F_i - F_{i,0})/[(\nu_i/\nu_{\rm A})\, F_{{\rm A},0}],$$

где ν_i и $\nu_{\rm A}$ — стехиометрические коэффициенты в суммарной реакции образования i-го продукта из основного реагента А.

Результаты экспериментов для последующего количественного описания процесса представляют в виде зависимостей выходов продуктов $x_i^{\rm A}$ от конверсии основного реагента $X_{\rm A}$ или от условного времени пребывания $V/F_{{\rm A},0}$ или $m_{\rm к}/F_{{\rm A},0}$, где V — объем реактора; $m_{\rm к}$ — масса гетерогенного катализатора.

Конверсию исходных реагентов и выход продуктов реакции, получаемых в проточных реакторах, можно вычислить и без расчетов и измерений мольных потоков веществ на выходе из реактора. Если все исходные реагенты жидкие и их конденсируют вместе со всеми продуктами реакции после реактора, достаточно определить концентрации ключевых реагентов в конденсате (в моль/кг). Умножив в приведенных выше выражениях для конверсии X_i и выходов x_i мольные потоки F_i на время сбора образца конденсата t и разделив на его массу m, которая эквивалентна массе m_0 поданных за это время в реактор реагентов, получим:

$$c_i = \frac{F_i t}{m_0}, \qquad X_i = \frac{c_{i,0} - c_i}{c_{i,0}}, \qquad x_i = \frac{c_i - c_{i,0}}{(\nu_i/\nu_{\rm A})\, c_{{\rm A},0}}, \qquad (4.1)$$

где $c_{i,0}$, $c_{{\rm A},0}$ — концентрации реагентов в исходной реакционной смеси, моль/кг; c_i — концентрации веществ в образце конденсата, моль/кг.

Для количественной обработки зависимостей, полученных в периодических или непрерывных реакторах, и выбора адекватной математической модели требуется оценка воспроизводимости* экспериментально определенных значений концентраций c_i, конверсий X_i и выходов $x_i^{\rm A}$. Эта оценка дается дисперсией воспроизводимости, определяемой по результатам параллельных анализов проб реакционной массы в периодическом реакторе или по результатам нескольких определений конверсий и выходов при фиксированных условиях эксперимента в проточном реакторе. Тогда, если c_i — концентрация реагента в одном из m параллельных определений, $c_{i,\rm ср}$ — среднее арифметическое от найденных c_i, то дисперсию воспроизводимости вычисляют по уравнению

$$s^2_i = \sum_{m=1}^{m} (c_{i,\rm ср} - c_i)^2/(m-1).$$

Например, для четырех параллельно определенных значений концентраций 0,315; 0,319; 0,312; 0,314 моль/л $c_{\rm ср} = 0{,}315$ моль/л, $s_i^2 = (0 + 0{,}004^2 + 0{,}003^2 + 0{,}001^2)/3 = 0{,}87 \cdot 10^{-5}$.

4.2. БАЛАНСОВЫЕ ОПЫТЫ

Проведению кинетических экспериментов для получения зависимостей концентраций c_i, конверсий X_i или выходов $x_i^{\rm A}$ от времени или условного времени пребывания $V/F_{{\rm A},0}$ или $m_{\rm к}/F_{{\rm A},0}$ обычно предшествует постановка балансовых опытов. Целью этих опытов является проверка применимости выбранных методик эксперимента и анализа с использованием соотношений материального баланса. Для такой проверки на описанных выше экспериментальных установках ставят один или несколько экспериментов, анализируя по возможности полный состав реакционной массы при какой-либо конверсии или времени пребывания. При этом число определяемых компонентов реакционной массы должно превышать число ключевых веществ. Для анализа используют принятые для исследования реакции методики определения концентраций компонентов реакционной массы, дополняя их при необходимости выделением одного или нескольких веществ с их идентификацией и измерением количества.

Полученные результаты используют для расчета состава реакционной массы при определенной конверсии исходных веществ. Адекватность описания состава реакционной массы уравнениями материального баланса будет свидетельствовать о достоверности результатов анализа, применимости принятой методики эксперимента и правильности стехиометрических уравнений реакций, исходя из которых были записаны уравнения баланса. Несоблюдение соотношений материального баланса укажет на неточность или ошибки по крайней мере в одном из перечисленных моментов, которые должны быть найдены и устранены до постановки кинетических экспериментов.

* Характеристики и методы обработки экспериментальных данных см. в [6].

Например, для кинетического исследования простой реакции $A+2Y \rightarrow B$ в периодическом реакторе достаточно определения концентрации любого из компонентов реакционной массы во времени A, Y или B. Для проверки принятой схемы превращения и методики анализа, например исходного реагента A, проводят балансовый эксперимент, включающий определение количеств или концентраций A, а также B и Y через какое-то время реакции. В соответствии с уравнением материального баланса при этом должны соблюдаться равенства:

$$\frac{c_A - c_{A,0}}{\nu_A} = \frac{c_Y - c_{Y,0}}{\nu_Y} = \frac{c_B - c_{B,0}}{\nu_B}$$

или при $c_{B,0}=0$:

$$c_{A,0} - c_A = 0,5\,(c_{Y,0} - c_Y) = c_B.$$

Адекватность этого уравнения при подстановке в него значений исходных концентраций $c_{A,0}$, $c_{Y,0}$ и экспериментально определенных значений c_A, c_Y и c_B дает достаточно оснований для использования принятой методики анализа для количественного исследования реакции. Неадекватность может быть следствием различных причин, которые должны быть установлены. Равенство в пределах погрешности эксперимента $0,5(c_{Y,0}-c_Y)=c_B$ и значимо превышающее эту величину значение разности $c_{A,0}-c_A$ могут указывать, в частности, на протекание побочной параллельной реакции расходования A, т. е. на необходимость дополнения принятой схемы превращений еще одной реакцией, например $2A \rightarrow C$. Неадекватность уравнения баланса может быть вызвана также ошибками в анализе или методике эксперимента (например, потерями летучего компонента при отборе проб и др.).

Балансовые эксперименты при исследовании сложных реакций включают проверку адекватности уравнений баланса для каждого компонента реакционной массы:

$$n_i = n_{i,0} + \sum \nu_{ij} n_j, \qquad (4.2)$$

где $n_{i,0}$ и n_i — начальное и полученное в результате реакции количества (числа молей) i-го компонента; ν_{ij} — стехиометрический коэффициент i-го компонента в уравнении j-й реакции; n_j — полнота этой реакции ($n_j = \Delta n_{ij}/\nu_{ij}$).

Например, для последовательно-параллельной реакции

$$A \xrightarrow[-Z]{Y} B \xrightarrow[-Z]{Y} C \xrightarrow[-Z]{Y} D,$$

которую можно представить суммарными реакциями:

$$A+Y \rightarrow B+Z, \quad A+2Y \rightarrow C+2Z, \quad A+3Y \rightarrow D+3Z,$$

полнота каждой суммарной реакции определяется значениями n_B, n_C и n_D (при $n_{B,0}=n_{C,0}=n_{D,0}=0$). Уравнения баланса для

каждого компонента реакционной массы имеют вид:

$$n_A = n_{A,0} - n_B - n_C - n_D,$$
$$n_Y = n_{Y,0} - n_B - 2n_C - 3n_D,$$
$$n_Z = n_{Y,0} - n_Y = n_B + 2n_C + 3n_D.$$

Экспериментальное определение значений n_A, n_Y, n_Z, n_B, n_C и n_D позволяет проверить адекватность этих уравнений и убедиться в правильности выбранной методики исследования и достоверности положенных в основу уравнений баланса стехиометрических соотношений. В случае адекватности уравнений баланса при дальнейшем исследовании количественных закономерностей реакции достаточно определять концентрации (количества, мольные потоки) ключевых веществ, в качестве которых в рассматриваемом примере удобно выбрать B, C и D.

Завершением балансового эксперимента является проверка равенства массы превращенных исходных реагентов и полученных продуктов реакции. В частности, для последнего примера должно соблюдаться равенство

$$M_A\,(n_{A,0} - n_A) + M_Y\,(n_{Y,0} - n_Y) = M_B n_B + M_C n_C + M_D n_D + M_Z n_Z.$$

где M_i — молекулярные массы исходных реагентов и продуктов реакции.

Ниже приведены примеры постановки и обработки результатов балансовых экспериментов.

4.2.1. Конверсия метана

При конверсии метана на промышленном катализаторе (никель, нанесенный на оксид алюминия) при 700—900 °С протекают следующие реакции:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2, \quad CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2,$$
$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2, \quad CH_4 + O_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2.$$

Для проверки методик анализа и отработки методики эксперимента на лабораторной установке, показанной на рис. 40, проведем балансовый эксперимент в следующих условиях: объем катализатора $V=20$ мл, температура 750 °С, объемная скорость подачи метана $u=600$ ч$^{-1}$, мольное отношение $H_2O : CH_4 = 2 : 1$. Отсюда необходимый объемный расход w метана при 20 °С равен $w=uV=600 \cdot 20=12\,000$ мл/ч.

Исходный мольный поток метана равен

$$F_{A,0} = (12 \cdot 273)/(22,4 \cdot 293) = 0,499 \text{ моль/ч}.$$

Исходный мольный поток воды будет равен $F_{Y,0}=0,499 \cdot 2 = 0,998$ моль/ч, или $0,998 \cdot 18 = 17,96$ г/ч.

Для активации катализатора и вывода установки на рабочий режим при температуре 380 °С и расходе водорода 6 л/ч проведем восстановление катализатора до прекращения выделения из реактора воды. После этого отключим подачу водо-

рода и установим рабочую температуру в реакторе 750 °С, расход воды 18 мл/ч и расход метана 12 л/ч. Для точной дозировки воды используем дозировочный насос. После выхода реактора на стационарный режим через 15—20 мин сольем воду из приемника *17* и начнем отсчет количества подаваемого метана и воды, замер количества отходящих после реактора газов и собираемого конденсата.

В ходе опыта отберем пробы газа после конденсатора через трехходовой кран и проанализируем их состав с помощью ГЖХ. Результаты анализов сведем в таблицу:

Компоненты реакционной массы	Концентрация, % (об.) в пробах					Среднее значение концентрации, % (об.) $\pm\sqrt{s_i^2}$
	1	2	3	4	5	
CH_4 (A)	10,2	10,7	9,9	10,5	9,8	10,22±0,38
CO (B)	18,5	17,9	18,8	17,8	18,4	18,28±0,42
CO_2 (C)	3,4	3,2	3,3	3,1	3,2	3,24±0,11
H_2 (Z)	67,9	68,2	68,1	68,6	68,6	68,32±0,37

После подачи 18 мл воды (через 64 мин после начала отсчета) сделаем отсчет по газовым часам количества поданного метана (12,2 л), количества газа после реактора (37,9 л) и взвесим собранную в конденсаторе *17* воду, $m_Y'=10,17$ г.

Для последующего расчета материального баланса вычисляем количества (число молей n_i или массу m_i) исходных реагентов, поданных в реактор, $n_{A,0}$, $n_{Y,0}$, полученных продуктов реакции и непревращенных исходных реагентов n_A, n_Y, n_B, n_C и n_D. При этом необходимо учесть суммарный объем отобранных проб после реактора (0,5 л) и количество воды, унесенной с газовым потоком после конденсатора. Давление насыщенных паров воды при 20 °С $P=0{,}02383\cdot 0{,}1$ МПа, общий объем газа после реактора: $V'=37{,}9+0{,}5=38{,}4$ л, количество унесенной воды: $V_Y=38{,}4\cdot 0{,}02383=0{,}915$ л,

$$m''_Y = 0{,}915\cdot 273\cdot 18/(22{,}4\cdot 293) = 0{,}685 \text{ г}.$$

Отсюда объем сухого газа после реактора при 20 °С $V=V'-V_Y=38{,}4-0{,}9=37{,}5$ л, масса непревращенной воды $m_Y=m_Y'+m_Y''=10{,}17+0{,}685=10{,}855$ г.

По этим данным с учетом результатов анализа реакционной массы, погрешностей анализа, отсчетов и измерений рассчитываем количества исходных реагентов и продуктов реакции:

$$n_{A,0} = (12{,}2\pm 0{,}1)\cdot 273/(22{,}4\cdot 293) = 0{,}505 \pm 0{,}004,$$
$$n_{Y,0} = m_{Y,0}/M_Y = (18\pm 0{,}02)/18 = 1{,}00 \pm 0{,}001,$$
$$n_Y = m_Y/M_Y = (10{,}855\pm 0{,}02)/18 = 0{,}603\pm 0{,}001,$$
$$n_A = (10{,}22\pm 0{,}38)\cdot 37{,}5\cdot 273/(100\cdot 22{,}4\cdot 293) = 0{,}160\pm 0{,}006,$$
$$n_B = (18{,}28\pm 0{,}42)\cdot 37{,}5\cdot 273/(100\cdot 22{,}4\cdot 293) = 0{,}285\pm 0{,}007,$$
$$n_C = (3{,}24\pm 0{,}11)\cdot 37{,}5\cdot 273/(100\cdot 22{,}4\cdot 293) = 0{,}051\pm 0{,}002,$$
$$n_Z = (68{,}32\pm 0{,}37)\cdot 37{,}5\cdot 273/(100\cdot 22{,}4\cdot 293) = 1{,}065\pm 0{,}006.$$

Запишем уравнения материального баланса, которые следуют из приведенных выше стехиометрических уравнений исследуемых реакций. Из четырех записанных равновесных реакций:

$$A+Y \rightleftarrows B+3Z, \quad B+Y \rightleftarrows C+Z,$$
$$A+2Y \rightleftarrows C+4Z, \quad A+C \rightleftarrows 2B+2Z$$

стехиометрически независимы только две. Для записи уравнений баланса удобнее выбрать первую и третью:

$$A+Y \rightleftarrows B+3Z, \quad A+2Y \rightleftarrows C+4Z.$$

При $n_{B,0}=0$ и $n_{C,0}=0$ полнота первой и второй реакций равна соответственно $n_1=n_B$ и $n_2=n_C$. Пользуясь общим уравнением баланса сложных реакций (4.2), записываем уравнения баланса для всех n_i:

$$n_A = n_{A,0} - n_B - n_C, \qquad n_Y = n_{Y,0} - n_B - 2n_C, \qquad n_Z = 3n_B + 4n_C.$$

Проверяем адекватность этих уравнений полученным экспериментальным данным:

$$0{,}160\pm 0{,}006 = (0{,}507\pm 0{,}004) - (0{,}285\pm 0{,}007) - (0{,}051\pm 0{,}002) = 0{,}171\pm 0{,}013,$$
$$0{,}603\pm 0{,}001 = (1{,}000\pm 0{,}001) - (0{,}285\pm 0{,}007) - 2\,(0{,}051\pm 0{,}002) = 0{,}613\pm 0{,}012,$$
$$1{,}065\pm 0{,}006 = 3\,(0{,}285\pm 0{,}007) + 4\,(0{,}051\pm 0{,}002) = 1{,}059\pm 0{,}029.$$

Проверяем суммарный баланс по массе. Подано в реактор:

$$n_{A,0}M_A + n_{Y,0}M_Y = (0{,}507\pm 0{,}004)\cdot 16 + (1{,}000\pm 0{,}001)\cdot 18 = 26{,}11\pm 0{,}08 \text{ г}.$$

Получено после реактора:

$$n_AM_A + n_YM_Y + n_BM_B + n_CM_C + n_ZM_Z = (0{,}160\pm 0{,}006)\cdot 16 + (0{,}603\pm 0{,}001)\cdot 18 + (0{,}285\pm 0{,}007)\cdot 28 + (0{,}051\pm 0{,}002)\cdot 44 + (1{,}065\pm 0{,}006)\cdot 2 = 25{,}77\pm 0{,}41 \text{ г}.$$

Полученные равенства в пределах погрешности измерений доказывают адекватность уравнений эксперименту и дают основания для использования принятой методики эксперимента и анализа при дальнейшем исследовании этой реакции. Для расчета конверсий и выходов в последующих экспериментах достаточно определять после реактора количество ключевых веществ (например, B и C или Y и C) и количество поданных в реактор A и Y.

4.2.2. Реакция *н*-бутанола с этиленоксидом

При взаимодействии *н*-бутанола с этиленоксидом в присутствии эфирата фторида бора образуются продукты последова-

тельного оксиэтилирования:

$$\mathrm{BuOH} \xrightarrow{C_2H_4O} \mathrm{BuOC_2H_4OH} \xrightarrow{C_2H_4O} \mathrm{BuO(C_2H_4O)_2H} \xrightarrow{C_2H_4O}$$
$$\longrightarrow \mathrm{BuO(C_2H_4O)_3H} \xrightarrow{C_2H_4O} \text{ и т. д.}$$

и протекает димеризация этиленоксида с образованием диоксана:

$$2C_2H_4O \rightarrow O\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}O$$

Балансовый эксперимент проводим в колбе с мешалкой (см. рис. 34, *в*), куда загружаем 40,0 г осушенного бутанола, 0,06 г эфирата фторида бора и подаем при перемешивании и 30 °С газообразный этиленоксид, испаряя его из другой колбы, обогреваемой баней с теплой водой. После испарения около 30 г этиленоксида реакционную массу выдерживаем 20 мин. Получаем 63,4 г продуктов реакции, не содержащих этиленоксид. Это соответствует 63,4—40,0=23,4 г превращенного этиленоксида ($m_{Y,0}$). Анализ реакционной массы с помощью ГЖХ дает состав, приведенный ниже.

По полученным результатам рассчитываем количества (числа молей) исходных веществ и продуктов реакции:

$$n_{A,0} = \frac{m_{A,0}}{M_A} = \frac{(40,0 \pm 0,1)}{74} = 0,5405 \pm 0,0014,$$

$$n_{Y,0} = \frac{m_{Y,0}}{M_Y} = \frac{(23,4 \pm 0,2)}{44} = 0,532 \pm 0,005,$$

$$n_A = \frac{(24,89 \pm 0,89) \cdot 63,4}{100 \cdot 74} = 0,213 \pm 0,008,$$

$$n_B = \frac{(37,12 \pm 0,78) \cdot 63,4}{100 \cdot 118} = 0,199 \pm 0,004,$$

Компоненты реакционной массы	Концентрация, % (масс.) в пробах				Среднее значение концентрации, % (масс.) $\pm\sqrt{s_i^2}$
	1	2	3	4	
BuOH(A)	24,82	25,91	23,74	25,12	24,89±0,89
$BuOC_2H_4OH$(B)	37,16	36,21	38,12	36,97	37,12±0,78
$BuO(C_2H_4O)_2H$(C)	24,06	23,03	24,90	24,19	24,05±0,77
$BuO(C_2H_4O)_3H$(D)	9,56	10,11	9,06	9,35	9,52±0,44
$BuO(C_2H_4O)_4H$(E)*	2,73	2,96	2,65	2,69	2,76±0,14
Диоксан (Z)	1,66	1,78	1,54	1,68	1,67±0,09

* Продукт дальнейшего присоединения этиленоксида образуется в следовых количествах.

$$n_C = \frac{(24,05 \pm 0,77) \cdot 63,4}{100 \cdot 162} = 0,094 \pm 0,002,$$

$$n_D = \frac{(9,52 \pm 0,44) \cdot 63,4}{100 \cdot 206} = 0,029 \pm 0,001,$$

$$n_E = \frac{(2,76 \pm 0,14) \cdot 63,4}{100 \cdot 250} = 0,0070 \pm 0,0004,$$

$$n_Z = \frac{(1,67 \pm 0,09) \cdot 63,4}{100 \cdot 88} = 0,0120 \pm 0,0007.$$

Запишем стехиометрические уравнения исследуемых реакций в виде суммарных реакций:

$$A + Y \rightarrow B, \qquad A + 3Y \rightarrow D,$$
$$A + 2Y \rightarrow C, \qquad A + 4Y \rightarrow E,$$
$$2Y \rightarrow Z.$$

Из этой схемы и уравнения (4.2) при $n_Y = 0$ следуют уравнения баланса:

$$n_{A,0} = n_A + n_B + n_C + n_D + n_E,$$
$$n_{Y,0} = n_B + 2n_C + 3n_D + 4n_E + 2n_Z.$$

Подставляя полученные результаты в эти уравнения, имеем:

$$0,5405 \pm 0,0014 = (0,213 \pm 0,008) + (0,094 \pm 0,002) + (0,029 \pm 0,001) +$$
$$+ (0,0070 \pm 0,0004) = 0,542 \pm 0,015,$$
$$0,532 \pm 0,005 = (0,199 \pm 0,004) + 2\,(0,094 \pm 0,002) + 3\,(0,029 \pm 0,003) +$$
$$+ 4\,(0,007 \pm 0,0004) + 2\,(0,0120 \pm 0,0007) = 0,526 \pm 0,014.$$

Адекватность уравнений баланса экспериментальным данным доказывает правильность схемы реакций, положенной в основу расчета, и достоверность результатов анализа.

4.3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Составной частью математической модели процесса являются уравнения селективности*, описывающие состав реакционной массы или интегральную селективность и выход продуктов как функцию конверсии исходных реагентов. Параметрами этих уравнений являются отношения констант скоростей протекающих реакций, а вид уравнений определяется общей схемой превращений и кинетическим уравнением каждой составляющей схему реакции. При исследовании сложных реакций построение полной математической модели удобно начинать с установления вида и параметров уравнения селективности по экспериментально полученным зависимостям выходов (или интегральной селективности) продуктов реакции от конверсии исходных реагентов.

* Определение см. [6].

Стратегия подбора адекватного уравнения селективности в общем случае включает выдвижение гипотез о схеме превращений и механизме реакций, вывод на этой основе альтернативных вариантов уравнений, планирование эксперимента, обработку его результатов, выбор адекватного уравнения и дополнительный эксперимент в случае нескольких вариантов адекватных уравнений, чтобы отбросить ошибочные гипотезы.

На практике, особенно при технологических исследованиях, стратегия подбора уравнения часто упрощается. При известном виде уравнения ограничиваются подбором его параметров по экспериментальным данным и проверкой адекватности уравнения. В других случаях при наличии достаточной информации о механизме исследуемых реакций число возможных вариантов механизмов ограничено, и выбор уравнения для адекватного описания селективности не требует специальных экспериментов по дискриминации гипотез.

Методы получения экспериментальных данных о составе продуктов реакции в зависимости от конверсии исходных реагентов приведены в разд. 4.1 и 4.2. Ниже приведены некоторые примеры обработки данных с целью получения уравнений селективности.

4.3.1. Дегидрирование циклогексанола

Циклогексанол при катализе медью, цинком, латунью и температуре 400—500 °С дегидрируют в циклогексанон:

$$\underset{A}{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{–OH}} \longrightarrow \underset{B}{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{=O}} + \underset{Z}{H_2}.$$

Основной побочной реакцией является дегидратация циклогексанола в циклогексен:

$$\underset{A}{\text{C}_6\text{H}_{11}\text{–OH}} \longrightarrow \underset{C}{\text{C}_6\text{H}_{10}} + H_2O$$

Для количественного описания селективности воспользуемся установкой с реактором полного вытеснения, изображенным на рис. 39, с трубкой, заполненной латунными стружками, объемом 10 мл. Систему улавливания в данном случае удобнее использовать, как на установке, изображенной на рис. 45. С помощью установки, изображенной на рис. 39, получим зависимость выходов основного (циклогексанон) и побочного (циклогексен) продуктов реакции от степени конверсии исходного реагента. Для этого проведем серию экспериментов при постоянной температуре (480 °С) и различном условном времени пребывания ($V/F_{A,0}$), меняя $F_{A,0}$.

Перед началом экспериментов установку продувают водородом. Не прекращая подачи водорода, с помощью автотрансформатора *9* устанавливают температуру 480 °С и при этой

температуре восстанавливают катализатор в течение 40 мин, поддерживая расход водорода на уровне 100 мл/мин. После этого приступают к серии экспериментов с различным временем пребывания, устанавливая для этого в пяти опытах скорость подачи w циклогексанола дозирующим насосом *4* на уровнях 20, 35, 45, 70 и 90 мл/ч. Условные времена пребывания вычисляют по уравнению

$$V/F_{A,0} = M_A V/(d_A w),$$

где M_A и d_A — мольная масса и плотность циклогексанола, $M_A = 100$ г/моль; $d_A = 0{,}9449$ г/мл; $V = 0{,}01$ л — объем каталитического слоя реактора.

Для выбранных расходов условные времена равны соответственно 0,0529; 0,0303; 0,0235; 0,0151 и 0,0118 (л·ч)/моль.

На каждом режиме расхода работают при стабильной температуре и подаче циклогексанола около 1 ч, что составляет от двух до десяти времен пребывания. Это обеспечивает выход реактора на стационарный режим работы. После этого берут пробу на анализ, отбирая за фиксированный промежуток времени примерно 10 г образца. В ходе эксперимента сравнивают массу поданного циклогексанола и массу собранных за это же время продуктов реакции в приемнике конденсата. Результаты сравнения (10,2 и 9,9 г; 14,1 и 14,3 г; 15,3 и 15,1 г; 13,2 и 13,4 г; 12,6 и 12,2 г) указывают на равенство этих масс в пределах погрешности дозирования и взвешивания образцов (±3%). Уменьшение массы за счет образования газообразного водорода (2% от исходного циклогексанола при полной конверсии) не регистрировали, оно входит в погрешность измерений. Практическое равенство масс подтверждает полноту конденсации продуктов и выход установки на стационарный режим, что позволяет рассчитывать выход продуктов и конверсию циклогексанола только по результатам анализа конденсата, не вычисляя мольные потоки на выходе из реактора [см. уравнение (4.1)].

Концентрации циклогексанола c_A, циклогексанона c_B и циклогексена c_C определяют титриметрическими методами, описанными в гл. 2. Определенные по результатам параллельных измерений средние квадратичные отклонения $\sqrt{s_i^2}$ оказались равными ±2% от измеряемой концентрации.

Средние значения концентраций А, В и С, найденные по результатам трех параллельных анализов в каждом из пяти отобранных образцов конденсата в экспериментах с разной скоростью подачи циклогексанола, приведены в табл. 9.

Полученные результаты позволяют проверить одно из уравнений материального баланса исследуемых реакций: $c_{A,0} = c_A + c_B + c_C$. Подставляя в это уравнение найденные значения концентраций из табл. 9 и концентрацию циклогексанола в исходном реагенте $c_{A,0} = 1000/M_A = 10{,}0$ моль/кг, получаем для каждого из пяти опытов:

$$10{,}0 = (1{,}12 \pm 0{,}02) + (8{,}42 \pm 0{,}17) + (0{,}619 \pm 0{,}012) = 10{,}16 \pm 0{,}20,$$

Таблица 9. Состав реакционной массы и выход продуктов реакции дегидрирования циклогексанола

№ опыта	w_A, мл/ч	$V/F_{A,0}$, (л·моль)/ч	Концентрации в образцах конденсата, моль/кг			X_A	Выход продуктов	
			c_A	c_B	c_C		x_B^A	x_C^A
1	20	0,0529	1,12	8,42	0,619	0,888	0,842	0,0619
2	35	0,0303	1,41	7,85	0,608	0,859	0,785	0,0608
3	45	0,0235	2,74	6,57	0,498	0,726	0,657	0,0498
4	70	0,0151	4,61	5,06	0,377	0,539	0,506	0,0377
5	90	0,0118	5,43	4,21	0,321	0,467	0,421	0,0321

$$10{,}0 = (1{,}41 \pm 0{,}03) + (7{,}85 \pm 0{,}16) + (0{,}608 \pm 0{,}012) = 9{,}87 \pm 0{,}20,$$
$$10{,}0 = (2{,}74 \pm 0{,}05) + (6{,}57 \pm 0{,}13) + (0{,}498 \pm 0{,}010) = 9{,}81 \pm 0{,}02,$$
$$10{,}0 = (4{,}61 \pm 0{,}09) + (5{,}06 \pm 0{,}10) + (0{,}377 \pm 0{,}008) = 10{,}05 \pm 0{,}20,$$
$$10{,}0 = (5{,}43 \pm 0{,}11) + (4{,}21 \pm 0{,}08) + (0{,}321 \pm 0{,}006) = 9{,}96 \pm 0{,}20.$$

Как видно из приведенных данных, для каждого опыта уравнение материального баланса адекватно экспериментальным результатам. Это подтверждает правильность стехиометрических уравнений исследуемых реакций и достоверность результатов анализа*.

Принимая во внимание установленное выше практическое равенство масс поданного исходного реагента и собранного за это же время конденсата, вычисляем значения конверсии A и выходов B и C по уравнению (4.1):

$$X_A = (c_A - c_{A,0})/c_{A,0}; \quad x_B^A = c_B/c_{A,0} \quad \text{и} \quad x_C^A = c_C/c_{A,0}.$$

Полученные значения приведены в табл. 9. Поскольку основной B и побочный C продукты реакции образуются параллельно, проверим наличие линейной зависимости c_B от c_C (или x_B^A от x_C^A). Полученная линейная зависимость (рис. 49) подтверждает, что B и C образуются параллельно из общего реагента A, при этом кинетические уравнения их образования одинаковы и отличаются лишь константой скорости:

$$\frac{dc_B}{dc_C} = \frac{k_1 f(c_i, k_i)}{k_2 f(c_i, k_i)} = \frac{k_1}{k_2},$$

или после интегрирования от 0 до $c_B(c_C)$: $c_B = (k_1/k_2)\,c_C$. Найденное

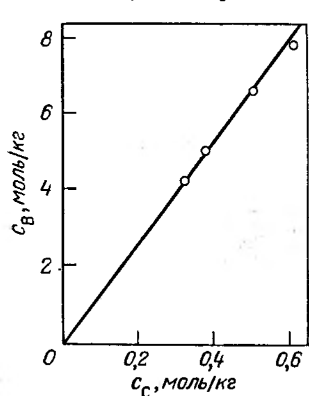


Рис. 49. Зависимость концентрации циклогексанона c_B от концентрации циклогексена c_C в образцах конденсата по данным опытов 1—5

* См. [6], с. 116.

методом наименьших квадратов по тангенсу угла наклона прямой, изображенной на рис. 49, отношение констант оказалось равным: $k_1/k_2 = 13{,}35 \pm 0{,}27$.

Таким образом, селективность исследуемой реакции не зависит от конверсии и может быть вычислена по уравнениям:

$$\Phi_B^A = \frac{c_B}{c_{A,0} - c_A} = \frac{c_B}{c_B + c_C} = \frac{k_1/k_2}{1 + k_1/k_2}; \qquad \Phi_C^A = \frac{c_C}{c_B + c_C} = \frac{1}{1 + k_1/k_2}.$$

4.3.2. Гидратация пропиленоксида

При гидратации пропиленоксида, катализируемой щелочью или солями слабых кислот, образуются пропиленгликоль и продукты дальнейшего присоединения к нему пропиленоксида: ди-, три- и полипропиленгликоли:

$$\underset{A}{H_2O} + \underset{Y}{CH_3CH\text{–}CH_2(\text{–O–})} \xrightarrow{k_0} \underset{B}{CH_3CH(OH)CH_2OH} \xrightarrow[k_1]{+CH_3CH\text{–}CH_2(\text{–O–})}$$

$$\longrightarrow \underset{C}{CH_3CH(OH)CH_2OCH_2CH(OH)CH_3} \xrightarrow[k_2]{+Y} D \longrightarrow \text{и т д}$$

Теоретически возможно образование четырех изомерных дипропиленгликолей. Однако преимущественно (свыше 96%) образуется изомер C, изображенный на схеме. В дальнейшем под символом C будем подразумевать всю гамму образующихся дипропиленгликолей, которые, присоединяя еще одну молекулу пропиленоксида, образуют трипропиленгликоли D и т. д.

Для получения зависимости состава продуктов от конверсии исходных реагентов проводят гидратацию пропиленоксида в полупериодическом реакторе, изображенном на рис. 36, *б*, используя градуированную капельную воронку *3* или вместо нее дозирующий насос. В качестве катализатора используют анионит АВ-17 в бикарбонатной форме. В реактор загружают 200 мл воды, 40 г сухого катионита, включают мешалку *5*, доводят температуру с помощью рубашки термостата до 80 °C и начинают прикапывать пропиленоксид из капельной воронки или подавать его дозирующим насосом со скоростью, не допускающей проскока не поглощенного в реакторе пропиленоксида через склянки Тищенко, заполненные водой. Через промежутки времени, эквивалентные вводу в реактор 20 г пропиленоксида (23,5 мл), отбирают через кран *6* пробы реакционной массы для хроматографического анализа. Перед отбором пробы прекращают подачу пропиленоксида и выдерживают реакционную массу при заданной температуре и работающей мешалке 10 мин, чтобы дать возможность добавленному пропиленоксиду полностью превратиться в продукты реакции. Для фиксирования моментов отбора проб на капельной воронке *3* или исходной емкости насоса-дозатора делают отметки через каждые

Таблица 10. Состав реакционной массы гидратации пропиленоксида

№ пробы	Y		Пропиленгликоли, % (масс.)			Количество пропиленгликолей и воды			
	Δm_Y, г	Δn_Y, моль	B	C	D	n_B	n_C	n_D	n_A
1	20	0,345	11,7	0,28	0	0,339	0,0046	0	10,767
2	40	0,689	21,2	0,95	0	0,669	0,0170	0	10,425
3	60	1,034	28,1	1,94	0	0,961	0,0376	0	10,112
4	80	1,379	37,8	3,11	0	1,245	0,0648	0	9,801
5	100	1,724	39,0	4,50	Следы	1,539	0,1007	Следы	9,472
6	120	2,068	41,5	5,92	0,40	1,7474	0,1413	0,0067	9,2157

23,5 мл. При отборе пробы (около 0,5 мл) кран пробоотборника предварительно промывают реакционной массой. В каждой пробе определяют содержание пропиленгликоля, суммы дипропиленгликолей и суммы трипропиленгликолей. Среднее квадратичное отклонение для концентраций, определенных в четырех параллельных пробах ($\sqrt{s_i^2}$), оказалось равным $\pm 4\%$ для B, $\pm 5\%$ — для C и $\pm 6\%$ — для D. Результаты анализа приведены в табл. 10.

По результатам анализа рассчитывают числа молей пропиленгликолей n_B, n_C и n_D, пренебрегая уменьшением массы при отборе проб:

$$n_i = \%\, i \cdot (200 + \Delta m_Y)/(100 M_i).$$

Полученные результаты позволяют проверить уравнения материального баланса для пропиленоксида:

$$\Delta n_Y = n_B + 2n_C + 3n_D.$$

Для проверки сравнивают рассчитанные по уравнению значения Δn_Y с приведенным в табл. 10 числом молей введенного в реакционную массу пропиленоксида с учетом погрешностей анализа и дозировки ($\pm 4\%$):

Подано в реактор, моль	Рассчитано по уравнению, моль
0,345±0,014	0,339±0,013+2(0,0046±0,0004) =0,348±0,013
0,689±0,028	0,669±0,026+2(0,0170±0,0008)=0,703±0,027
1,034±0,041	0,961±0,040+2(0,0376±0,0019)=1,036±0,042
1,379±0,055	1,245±0,048+2(0,0648±0,0032)=1,375±0,054
1,724±0,069	1,539±0,062+2(0,1007±0,0050)=1,740±0,072
2,068±0,083	1,7474±0,071+2(0,1413±0,0070)+3,(0,0067±±0,0004)=2,050±0,086

Как видно из приведенных расчетов, уравнение материального баланса адекватно описывает результаты анализа каждой пробы. Это дополнительно подтверждает надежность методик анализа и эксперимента и достоверность приведенной выше схемы реакции. Это дает также основание для вычисления ко-

личества (числа молей) непревращенной воды (n_A) по другому уравнению баланса:

$$n_A = n_{A,0} - n_B - n_C - n_D.$$

Принимая во внимание, что $n_{A,0} = 200/M_A = 11{,}1111$ моль, вычисляем значение n_A для каждого состава реакционной массы (последний столбец таблицы 10).

Воспользуемся теперь приведенными в табл. 10 данными по составу продуктов для выбора уравнения, описывающего состав реакционной массы как функцию степени конверсии исходных реагентов. Предполагаемые кинетические уравнения, исходя из приведенной схемы и известного механизма реакции, можно представить в виде:

$$-dn_A/(m_к\, dt) = k_0 c_A c_Y; \qquad dn_B/(m_к\, dt) = (k_0 c_A - k_1 c_B)\, c_Y,$$
$$dn_C/(m_к\, dt) = (k_1 c_B - k_2 c_C)\, c_Y; \qquad d\,(\Delta n_Y)/(m_к\, dt) = (k_0 c_A + k_1 c_B + k_2 c_C +$$
$$+ k_3 c_D + \ldots)\, c_Y = [k_0 c_A + k_1 (c_{A,0} - c_A)]\, c_Y.$$

Последнее уравнение преобразовано на основании равенства констант скоростей последовательных стадий реакции после второй ($k_0 \neq k_1 = k_2 = \ldots = k_i$) и с учетом уравнения баланса по A. Разделив уравнения друг на друга и учитывая, что $c_i = r_i/V$ (V — текущий объем реакционной массы), получим:

$$-\frac{dn_B}{dn_A} = \frac{k_0 n_A - k_1 n_B}{k_0 n_A} = \frac{n_A - (k_1/k_0)\, n_B}{n_A},$$
$$-\frac{dn_C}{dn_A} = \frac{(n_B - n_C)\, k_1/k_0}{n_A}, \qquad (4.3)$$
$$-\frac{dn_A}{dn_Y} = \frac{n_A}{n_A + (k_1/k_0)\,(n_{A,0} - n_A)}.$$

Или после интегрирования, от $n_{A,0}$ до n_A, от 0 до n_Y и от 0 до n_B и обозначая через $C = k_1/k_0$, получим:

$$\frac{n_B}{n_{A,0}} = \frac{1}{C-1}\left[\frac{n_A}{n_{A,0}} - \left(\frac{n_A}{n_{A,0}}\right)^C\right], \qquad (4.4)$$

$$\frac{n_C}{n_{A,0}} = \frac{C}{(C-1)^2}\left[\frac{n_A}{n_{A,0}} - \left(\frac{n_A}{n_{A,0}}\right)^C (C-1) \ln \frac{n_{A,0}}{n_A}\right], \qquad (4.5)$$

$$\frac{\Delta n_Y}{n_{A,0}} = C \ln \frac{n_{A,0}}{n_A} - (C-1)\left(1 - \frac{n_A}{n_{A,0}}\right). \qquad (4.6)$$

Пересчитаем приведенные в табл. 10 данные по количеству реагентов в реакционной массе на относительные количества $n_i/n_{A,0}$, которые входят в уравнения (4.4)—(4.6) (табл. 11).

Для проверки адекватности уравнений (4.4)—(4.6) и подбора неизвестного параметра $C = k_1/k_0$ можно воспользоваться уравнениями (4.4) и (4.5) и зависимостью экспериментальных значений $n_B/n_{A,0}$ и $n_C/n_{A,0}$ от вычисленных по материальному балансу отношений $n_A/n_{A,0}$. Простым перебором значений C и

Таблица 11. Зависимость $n_i/n_{A,0}$ от мольного отношения присоединенного оксида к исходной воде $\beta=\Delta n_{Y,0}/n_{A,0}$

№ пробы	β	$\frac{n_A}{n_{A,0}}=1-X_A$	$\frac{n_B}{n_{A,0}}$	$\frac{n_C}{n_{A,0}}$	$\frac{n_D}{n_{A,0}}$
1	0,03105	0,9690	0,0305	0,000414	0
2	0,06201	0,9383	0,0602	0,00153	0
3	0,09306	0,9101	0,08649	0,00338	0
4	0,1241	0,8821	0,1120	0,00583	0
5	0,1552	0,8525	0,1385	0,00906	Следы
6	0,1861	0,8294	0,1573	0,01272	0,000603

вычислением для каждого из них $n_B/n_{A,0}$ и $n_C/n_{A,0}$ по уравнениям (4.4) и (4.5) и суммы квадратов отклонений экспериментальных и расчетных величин $[\Sigma(n_B/n_{A,0}-\hat{n}_B/n_{A,0})^2+\Sigma(n_C/n_{A,0}-\hat{n}_C/n_{A,0})^2]$ можно найти значение минимума этой суммы и отвечающее ему значение искомой величины C. На рис. 50 приведены такие расчетные зависимости для найденного значения $C=0,83$ и точками обозначены экспериментальные значения $n_B/n_{A,0}$ и $n_C/n_{A,0}$.

Другой путь подбора параметра C и проверки адекватности уравнений (4.3) состоит в вычислении для каждого $\beta=\Delta n_{Y,0,\text{эксп}}/n_{A,0}$ и заданного начального приближения C значений $n_A/n_{A,0}$ по уравнению (4.6), затем $n_B/n_{A,0}$ и $n_C/n_{A,0}$ — по уравнениям (4.4) и (4.5) и остаточной суммы квадратов $[\Sigma(n_B/n_{A,0}-\hat{n}_B/n_{A,0})^2+(n_C/n_{A,0}-\hat{n}_C/n_{A,0})^2]$. Минимизация этой остаточной суммы путем перебора C дает искомое значение этого параметра. Результаты таких расчетов, реализованные с

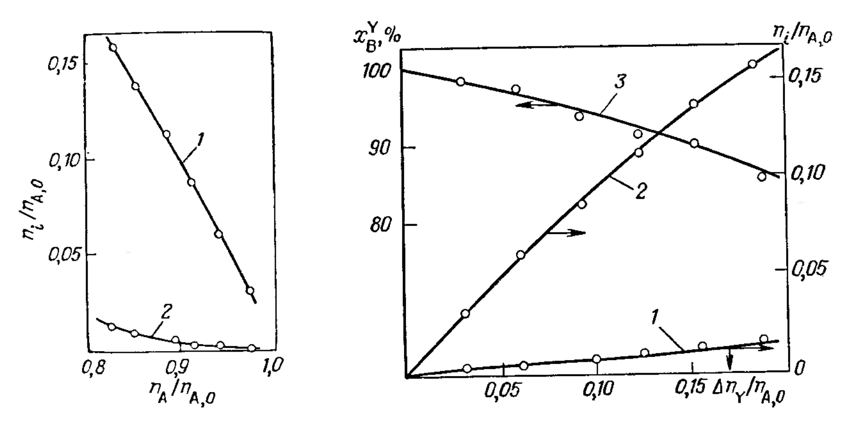


Рис. 50. Расчетные зависимости $n_B/n_{A,0}$ (1) и $n_C/n_{A,0}$ (2), вычисленные по уравнениям (4.4) и (4.5) со значением $C=0,83$ (точки — экспериментальные данные)

Рис. 51. Расчетные зависимости $n_B/n_{A,0}$ (1), $n_C/n_{A,0}$ (2) и x_B^Y (3) от мольного отношения присоединенного оксида пропилена к воде $\beta=\Delta n_Y/n_{A,0}$

помощью ЭВМ, приведены на рис. 51. Найденное значение параметра C оказалось равным $0,824\pm0,024$.

Сравнение дисперсии адекватности*:

$$\hat{s}^2=[\sum(n_B/n_{A,0}-\hat{n}_B/n_{A,0})^2+\sum(n_C/n_{A,0}-\hat{n}_C/n_{A,0})^2]/11=1,04\cdot10^{-5}$$

и дисперсии воспроизводимости $s^2=2,4\cdot10^{-5}$ дает значение критерия Фишера* $F_{\text{оп}}=1,04\cdot10^{-5}/(0,6\cdot10^{-5})=1,73$, что меньше его табличного значения 8,76 и свидетельствует об адекватности уравнений опыту.

Адекватность уравнений (4.3)—(4.6) и найденное значение параметра C дают возможность вычислить выход всех продуктов. Как следует из уравнений (4.4)—(4.6), выход определяется только значением $\beta=\Delta n_{Y,0}/n_{A,0}$. В частности, выражение для расчета выхода x_B^Y и интегральной селективности образования B из Y, Φ_B^Y получается делением уравнения (4.4) на (4.6):

$$x_B^Y=\Phi_B^Y=n_B/\Delta n_Y,$$

в котором $n_A/n_{A,0}=f(\beta)$ по уравнению (4.6). На рис. 51 показана рассчитанная таким путем зависимость x_B^Y от β для $C=0,824$ (кривая 3) и даны экспериментальные значения x_B^Y.

4.3.3. Хлорирование фенола

Хлорирование фенола молекулярным хлором в расплаве фенола, органическом растворителе или воде при 50—100 °С приводит к образованию смеси замещенных фенолов:

A $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(Y)k_1}$ B $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(Y)k_3}$ D $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(Y)}$ F

A $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(Y),k_2}$ C $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(Y)}$ E $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(Y)}$ F

C $\xrightarrow[-HCl]{+Cl_2(Y)\,k_4}$ D

Для количественного описания селективности этой реакции получим зависимость состава образующихся продуктов от конверсии исходных реагентов. Для проведения эксперимента воспользуемся полупериодическим реактором, изображенным на рис. 37, снабженным системой улавливания образующегося хлороводорода, как на рис. 36, *б*. В реактор загружают 40 г фенола и 80 мл (100,5 г) дихлорэтана в качестве растворителя. Включают мешалку, с помощью рубашки термостата дово-

* См. [6], с. 89, 90.

Таблица 12. Состав продуктов хлорирования фенола

№ пробы	Концентрации фенола и хлорфенолов, % (масс.)					
	A	B	C	D	E	F
1	23,3	1,47	4,12	сл.	0	0
2	20,4	2,49	7,92	0,14	0	0
3	15,8	3,76	11,2	0,52	0	0
4	7,78	5,80	19,0	1,19	0	0
5	2,76	6,00	23,3	2,88	0	0
6	0,76	5,25	25,1	5,16	сл.	0
7	0,03	2,49	25,1	8,32	сл.	0
8	сл.	1,45	24,2	10,5	0,01	сл.
9	0	0,55	23,3	12,8	0,03	сл.

дят температуру в реакторе до 60 °С и начинают подачу хлора из баллона со скоростью 150 мл/мин. Через промежутки времени около 10 мин отбирают пробы через пробоотборник *6* для анализа реакционной массы с помощью ГЖХ. Перед отбором пробы прекращают подачу хлора и после его полного расходования в реакторе промывают кран пробоотборника реакционной массой. На анализ отбирают около 0,5 г образца. С помощью ГЖХ в пробах определяют (в % масс.) фенол, *о*- и *п*-хлорфенол и 2,4-дихлорфенол. Среднее квадратичное отклонение для концентраций всех продуктов, определенное по результатам анализа четырех параллельных проб, оказалось равным $\sqrt{s_i^2}=\pm 4\%$. Результаты анализа приведены в табл. 12.

По результатам анализа рассчитывают количество фенола и хлорфенолов в реакционной массе. При этом расчете пренебрегают незначительным количеством образующихся 2,6-дихлорфенола (E) и трихлорфенола (F), а также потерей массы при отборе проб. При расчете учитывают прирост реакционной массы Δm_Y, полагая текущее значение массы равным $m=m_0+\Delta m_Y=140{,}5+\Delta m_Y$ (г). Рассчитывают числа молей по уравнениям:

$$n_i=\frac{(m_0+\Delta m_Y)\cdot(\%\ i)}{100 M_i}. \tag{4.7}$$

Прирост массы Δm_Y равен

$$\Delta m_Y=(n_B+n_C+2n_D)\,(M_Y-1), \tag{4.8}$$

где $M_Y=35{,}5$ — молекулярная масса хлора.

Решая совместно (4.7) и (4.8), вычисляем сначала Δm_Y:

$$\Delta m_Y=(m_0+\Delta m_Y)\left(\frac{\%\ B}{100M_B}+\frac{\%\ C}{100M_C}+2\,\frac{\%\ D}{100M_D}\right)(M_Y-1)=(m_0+\Delta m_Y)\,A,$$

$$\Delta m_Y=Am_0/(1-A),$$

Количество присоединенного хлора, Y		Количество фенола и хлорфенолов ($n_{A,0}=0{,}4255$ моль)			
Δm_Y, г	Δn_Y, моль	n_A	n_B	n_C	n_D
2,2	0,0626	0,354	0,0166	0,0459	сл.
4,3	0,1199	0,314	0,0281	0,0894	0,0013
6,4	0,1808	0,247	0,0429	0,1290	0,0047
11,2	0,3153	0,126	0,0685	0,2245	0,0011
14,5	0,4093	0,0455	0,0723	0,2808	0,0281
16,7	0,4706	0,0128	0,0643	0,3068	0,0498
17,8	0,5020	0,0004	0,0498	0,3097	0,0808
18,4	0,5190	сл.	0,0179	0,2987	0,1021
-9,4	0,547	0	0,0068	0,2893	0,1255

а затем значения n_i по уравнениям (4.7) и $\Delta n_Y=\Delta m_Y/M_Y$.

Пользуясь одним из уравнений материального баланса ($n_A=n_{A,0}-n_B-n_C-n_D$), проверяем достоверность полученных результатов:

n_A (эксп.)	$n_{A,0}$	—	n_B	—	n_C	—	n_D	=	n_A
0,354	0,4255	—	0,0166	—	0,0459	—	0	=	0,363
±0,015	±0,001		±0,0007		±0,0020				±0,004
0,314	0,4255	—	0,0281	—	0,0894	—	0,0013	=	0,307
±0,015	±0,001		±0,0010	—	±0,004		±0,00005		±0,006
0,247	0,4255	—	0,0429	—	0,129	—	0,0047	=	0,249
±0,010	±0,001		±0,002		±0,005		±0,00005		±0,010
0,126	0,4255	—	0,0685	—	0,2245	—	0,0011	=	0,131
±0,005	±0,001		±0,003		±0,008		±0,00004		±0,012
0,0455	0,4255	—	0,0723	—	0,2808	—	0,0281	=	0,0443
±0,002	±0,001		±0,003		±0,010		±0,001		±0,015

Совпадение в пределах погрешности определения экспериментальных и вычисленных значений n_A подтверждает достоверность результатов анализа и справедливость сделанных допущений о пренебрежении количеством образующихся E и F и массой отобранных проб.

Запишем предполагаемый вариант кинетических уравнений, исходя из схемы реакций и не учитывая расход хлора и фенола на образование E и F:

$$-dc_A/dt=(k_1+k_2)\,c_A c_Y^{\alpha_Y},\qquad dc_B/dt=(k_1c_A-k_3c_B)\,c_Y^{\alpha_Y},$$
$$dc_C/dt=(k_2c_A-k_4c_C)\,c_Y^{\alpha_Y},\qquad dc_D/dt=(k_3c_B+k_4c_C)\,c_Y^{\alpha_Y},$$
$$d\Delta c_Y/dt=(k_1c_A+k_2c_A+k_3c_B+k_4c_C)\,c_Y^{\alpha_Y}. \tag{4.9}$$

Разделив все уравнения на первое, переходя при этом к числам молей $n_i=C_i/V$ (где V — текущий объем реакционной массы) и полагая равенство порядков по хлору во всех реакциях (α_Y), получим предполагаемое математическое описание состава продуктов от конверсии фенола $X_A=(1-n_A/n_{A,0})$ или

от количества присоединенного хлора на моль фенола $\beta = \Delta n_Y/n_{A,0}$:

$$-\frac{dn_B}{dn_A} = \frac{k_1 n_A - k_3 n_B}{(k_1+k_2)\,n_A}, \qquad -\frac{dn_C}{dn_A} = \frac{k_2 n_A - k_4 n_C}{(k_1+k_2)\,n_A},$$

$$-\frac{dn_D}{dn_A} = \frac{k_3 n_B + k_4 n_C}{(k_1+k_2)\,n_A},$$

$$-\frac{d(\Delta n_Y)}{dn_A} = \frac{k_1 n_A + k_2 n_A + k_3 n_B + k_4 n_C}{(k_1+k_2)\,n_A} \qquad (4.10)$$

или, обозначив

$$a = \frac{k_1}{k_1+k_2}, \qquad 1-a = \frac{k_2}{k_1+k_2}, \qquad b = \frac{k_3}{k_1+k_2}, \qquad c = \frac{k_4}{k_1+k_2}$$

имеем

$$-\frac{dn_B}{dn_A} = a - b\frac{n_B}{n_A}, \qquad -\frac{dn_C}{dn_A} = 1 - a\frac{n_C}{n_A}, \qquad -\frac{dn_D}{dn_A} = b\frac{n_B}{n_A} + c\frac{n_C}{n_A}$$

$$-\frac{d(\Delta n_Y)}{dn_A} = 1 + b\frac{n_B}{n_A} + c\frac{n_C}{n_A}. \qquad (4.11)$$

Интегрирование первых двух уравнений от $n_{A,0}$ до n_A, от 0 до n_B и от 0 до n_C дает:

$$\frac{n_B}{n_{A,0}} = \frac{a}{b-1}\left[\frac{n_A}{n_{A,0}} - \left(\frac{n_A}{n_{A,0}}\right)^b\right],$$

$$\frac{n_C}{n_{A,0}} = \frac{1-a}{c-1}\left[\frac{n_A}{n_{A,0}} - \left(\frac{n_A}{n_{A,0}}\right)^c\right]. \qquad (4.12)$$

Для последующей обработки полученных экспериментальных данных по приведенным уравнениям пересчитаем приведенные в табл. 12 данные о составе реакционной массы на мольные отношения $n_i/n_{A,0}$ ($n_{A,0} = 0{,}04255$ моль).

Часть данных табл. 13 представлена графически в виде за-

Таблица 13. Зависимости мольных отношений компонентов реакционной массы $n_i/n_{A,0}$ от количества хлора, присоединенного на моль фенола $\beta = \Delta n_Y/n_{A,0}$

№ пробы	$\beta = \frac{\Delta n_Y}{n_{A,0}}$	$\frac{n_A}{n_{A,0}} = (1-X_A)$	$\frac{n_B}{n_{A,0}}$	$\frac{n_C}{n_{A,0}}$	$\frac{n_D}{n_{A,0}}$
1	0,147	0,831	0,039	0,108	Следы
2	0,282	0,738	0,066	0,210	0,003
3	0,425	0,580	0,101	0,302	0,011
4	0,741	0,295	0,161	0,528	0,026
5	0,962	0,107	0,170	0,660	0,066
6	1,106	0,030	0,151	0,721	0,117
7	1,180	0,001	0,072	0,728	0,190
8	1,224	сл.	0,042	0,702	0,240
9	1,286	0	0,016	0,680	0,295

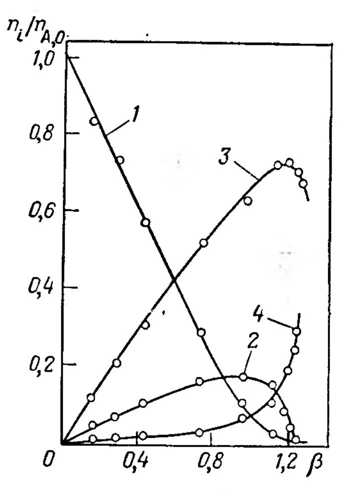


Рис. 52. Зависимость мольных отношений компонентов реакционной массы $n_i/n_{A,0}$ от количества хлора, присоединенного на моль фенола, $\beta = \Delta n_Y/n_{A,0}$:
1 — $n_A/n_{A,0}$; 2 — $n_B/n_{A,0}$; 3 — $n_C/n_{A,0}$; 4 — $n_D/n_{A,0}$

висимостей $n_A/n_{A,0}$, $n_B/n_{A,0}$, $n_C/n_{A,0}$ и $n_D/n_{A,0}$ от $\beta = \Delta n_Y/n_{A,0}$ (рис. 52), что позволяет предварительно оценить значения отношений констант a, b и c. Так, отношения тангенсов угла наклона касательных к кривым 3 и 2 в начале координат (при $n_B/n_{A,0} = 0$ и $n_C/n_{A,0} = 0$) дают значения $k_2/k_1 = 3{,}16$ или $a = 1/(1 + k_2/k_1) = 0{,}246$. В точках максимума кривых 2 и 3 $an_A/n_{A,0} = bn_B/n_{A,0}$ и $(1-a)n_A/n_{A,0} = cn_C/n_{A,0}$, откуда $a/b = 1{,}59$ и $(1-a)/c = 242$, или, с учетом уже найденного значения a, параметры $b = 0{,}155$ и $c = 0{,}003$.

Для подбора более точных значений a, b и c рассчитываем зависимости $n_i/n_{A,0}$ от β (см. рис. 45) численным интегрированием на ЭВМ уравнений

$$dn_A/d\Delta n_Y = f_1(b,\ c,\ n_i), \qquad dn_B/d\Delta n_Y = f_2(a,\ b,\ n_i), \qquad dn_C/d\Delta n_Y = f_3(a,\ c,\ n_i),$$
$$dn_D/d\Delta n_Y = f_4(b,\ c,\ n_i),$$

полученных преобразованием уравнения (4.10) с найденными значениями a, b, c в качестве начальных приближений. Минимизацией остаточной суммы квадратов $\Sigma(n_i/n_{A,0} - \hat{n}_i/n_{A,0})^2$ по всем $n_i/n_{A,0}$ уточним значения параметров: $a = 0{,}255 \pm 0{,}008$; $b = 0{,}204 \pm 0{,}006$; $c = 0{,}0051 \pm 0{,}0002$ и проверим адекватность уравнения (4.10). По результатам расчета найденное значение дисперсии адекватности равно

$$\hat{s}^2 = [\Sigma(n_i/n_{A,0} - \hat{n}_i/n_{A,0})^2]/29 = 19{,}2 \cdot 10^{-4}.$$

Сравнение этой величины с дисперсией воспроизводимости $s^2 = 4 \cdot 10^{-4}$ дает значение критерия Фишера $F_{оп} = 19{,}2 \cdot 10^{-4}/4 \cdot 10^{-4} = 4{,}81$, что меньше табличного значения 5,77 и свидетельствует об адекватности полученного математического описания состава продуктов экспериментальным данным.

4.4. ПРОВЕДЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Для получения полной математической модели процесса уравнения селективности, основные методы получения которых изложены выше, должны быть дополнены кинетическим уравнением для одного из ключевых веществ.

Уравнения селективности были построены, исходя из определенной схемы и механизма, и гипотезы, выдвигаемые для выбора кинетического уравнения, не должны противоречить этим предположениям.

Стратегия выбора кинетического уравнения такая же, как и при выборе зависимого от него уравнения селективности. Она включает выдвижение гипотез о механизме реакции, вывод уравнений, планирование эксперимента, его проведение и обработку, проверку адекватности и при необходимости дополнительный эксперимент для дискриминации гипотез. Для простых реакций со 100%-й селективностью найденное кинетическое уравнение будет представлять собой полную кинетическую модель.

В одном из приведенных ниже примеров обработки экспериментальных данных для получения кинетических уравнений использована такая стратегия. В других примерах приведены более упрощенные подходы, когда на основании известных данных о механизме заранее предполагается определенный тип кинетического уравнения и одномаршрутность реакции. В этих примерах проиллюстрировано применение различных методик кинетического эксперимента на установках, описанных в гл. 3, а также разные методы получения наиболее распространенных кинетических уравнений по экспериментальным данным.

4.4.1. Реакция *н*-бутиламина с акрилонитрилом (дилатометрический метод)

Акрилонитрил присоединяет *н*-бутиламин по двойной связи при 20—50 °С с образованием соответствующего β-аминопропионитрила с количественным выходом:

$$\underset{A}{BuNH_2} + \underset{Y}{CH_2{=}CHCN} \rightarrow \underset{B}{BuNHCH_2CH_2CN}.$$

Реакция идет без катализатора, однако кислоты, спирты и другие гидроксилсодержащие соединения ее существенно ускоряют. Реакция протекает в растворе с заметным уменьшением объема, и для исследования ее кинетики удобно воспользоваться дилатометрическим методом (см. разд. 3.5.3). Чтобы обеспечить возможность варьирования начальных концентраций реагентов в качестве растворителя используют хлорбензол. В качестве катализатора используют метанол (Z).

Для упрощения анализа первичных кинетических данных следует первые серии кинетических экспериментов проводить в избытке A и без катализатора. В этих условиях первой задачей является определение порядка по Y в некаталитической реакции. Для этого при фиксированной концентрации $c_{A,0}=5{,}0$ моль/л проводят серию экспериментов с различными начальными концентрациями Y: $c_{Y,0}=0{,}3$; 0,2 и 0,1 моль/л (20 °С).

Из-за протекания реакции при комнатной температуре акрилонитрил вводят с помощью пипетки в заранее приготовленный раствор бутиламина в хлорбензоле непосредственно перед заполнением реакционной массой дилатометра (см. рис. 48). Сразу после заполнения заранее термостатированного дилатометра и включения мешалки начинают отсчет времени и замеры высоты столбиков жидкости в капиллярах. Для повышения точности последующей обработки кинетических данных такие замеры лучше проводить с небольшими интервалами времени, получая 20—40 экспериментальных точек в каждом эксперименте. Для вычисления величины $\Delta h=h_t-h_\infty$, пропорциональной текущей концентрации Y, необходимо замерить значение h_∞ при полном расходовании Y. Для снятия последнего замера реакционную массу выдерживают до достижения постоянного значения $h_t=h_\infty$. Вычисленные значения Δh (мм) в каждом опыте в зависимости от времени приведены в табл. 14.

Полученные значения Δh_0 при $t=\infty$ и соответствующие начальным концентрациям Y подтверждают наличие линейной связи между этими величинами $C_{Y,0}=\alpha\Delta h_0$ со значением $\alpha=5{,}7\cdot10^{-4}$ моль/(л·мм).

Приведенные в табл. 14 зависимости представлены графически на рис. 53. Как видно из рисунка, начальные скорости реакции (тангенсы угла наклона касательных при $t=0$) возрастают прямо пропорционально начальной концентрации Y, что указывает на первый порядок по этому реагенту. Для определения константы скорости первого порядка линеаризуем полученную в опыте № 1 зависимость в координатах интегральной формы уравнения первого порядка $\ln c_{Y,0}/c_Y=kt$ (рис. 54) и методом наименьших квадратов рассчитаем значение константы скорости. При этом нет необходимости пересчитывать Δh в концентрации, поскольку $c_{Y,0}/c_Y=\Delta h_0/\Delta h$. Найденное значение константы оказалось равным $(2{,}02\pm0{,}02)\times10^{-2}$ мин$^{-1}$.

Таблица 14. Зависимость Δh, мм от времени для разных $c_{Y,0}$

№ опыта	$c_{Y,0}$ моль/л	Δh, мм при разном времени t (мин)								
		0	4	8	12	16	20	24	28	32
1	0,3	527	487	449	414	380	350	326	299	277
2	0,2	354	326	301	279	257	237	220	201	186
3	0,1	172	159	147	134	124	114	107	98	91

№ опыта	$c_{Y,0}$ моль/л	Δh, мм при разном времени t (мин)								
		36	40	44	48	52	56	60	64	68
1	0,3	254	234	217	201	183	170	156	146	132
2	0,2	171	159	146	134	123	115	107	98	89
3	0,1	84	76	69	64	60	56	50	48	43

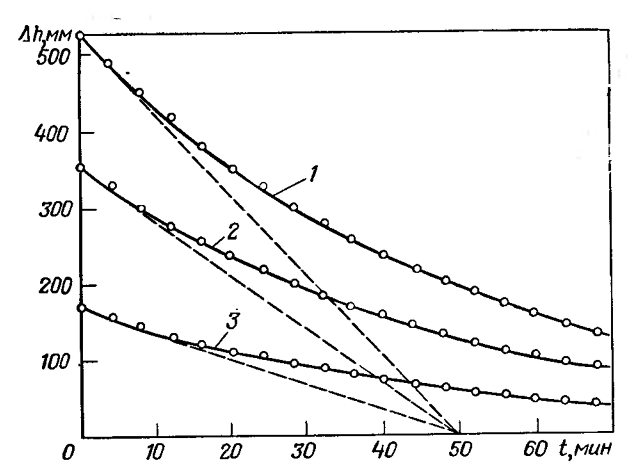


Рис. 53. Зависимость разности высот столбиков жидкости в дилатометре $\Delta h = h_t - h_\infty$ от времени (номера кривых соответствуют номерам опытов в табл. 14)

Недостатком изложенного метода обработки экспериментальных данных является необходимость выдерживания реакционной массы до полной конверсии Y для определения значения h_∞. В рассмотренном примере это время составляет 3,5—4 ч. За счет некоторого снижения точности определения константы скорости можно ограничиться 60—70%-й конверсией и не определять значение h_∞, воспользовавшись другим методом обработки. Обозначим через h_i и t_i текущие значения высоты столбика и времени. Запишем выражение для интегральной формы кинетического уравнения первого порядка для i и $i+n$ точки, принимая при этом, что все интервалы времени отсчета высоты равны $t_{i+n} - t_i = \Delta t = \text{const}$:

$$h_i - h_\infty = (h_0 - h_\infty)\, e^{-kt_i}, \tag{4.13}$$

$$h_{i+n} - h_\infty = (h_0 - h_\infty)\, e^{-kt_{i+n}}. \tag{4.14}$$

Вычтем (4.14) из (4.13) и вынесем за скобки $\exp^{-kt_i}$

$$h_i - h_{i+n} = \Delta h = (h_0 - h_\infty)\, e^{-kt_i}(1 + e^{-k\Delta t})$$

или после логарифмирования

$$\ln \Delta h_n = \ln[(h_0 - h_\infty)(1 + e^{-k\Delta t})] - kt_i. \tag{4.15}$$

Зависимость $\ln \Delta h_n$ от времени при первом порядке реакции в соответствии с (4.15) должна быть линейной с тангенсом угла наклона, равным k. Если выбрать значение Δt достаточно большим (до 20—30% конверсии), то точность определения константы скорости вполне приемлема. Применим этот метод для обработки экспериментальных данных, полученных в опыте № 1. Ниже приведена зависимость текущего значения h, Δh и $\ln \Delta h_n$ от времени (Δt примем равным 20 мин, $n=5$):

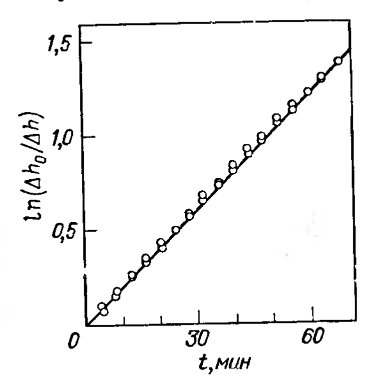
t, мин	0	4	8	12	16	20	24	28	32
h, мм	653	613	575	540	506	476	452	425	403
Δh_n, мм	177	161	150	137	126	116	109	98	94
$\ln \Delta h_n$	5,176	5,081	5,011	4,92	4,836	4,754	4,691	4,585	4,543

t, мин	36	40	44	48	52	56	60	64	68
h, мм	380	360	343	327	309	296	282	272	258
Δh_n, мм	84	78	71	69					
$\ln \Delta h_n$	4,431	4,357	4,263	4,234					

Рассчитанное методом наименьших квадратов значение константы скорости по зависимости $\ln \Delta h_n$ от времени (рис. 55) оказалось равным $(2{,}04 \pm 0{,}10) \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$, что отличается от найденного выше значения лишь несколько большим значением доверительного интервала*.

Учитывая существенную экономию времени на получение экспериментальных данных (примерно в 4 раза), следует отдать предпочтение последнему методу обработки, особенно при выполнении работ студенческого лабораторного практикума.

Рассмотренные методы обработки кинетических данных и расчета констант скорости первого порядка являются достаточно общими при использовании физических методов исследования, когда за скоростью реакции следят по изменению какого-либо физического свойства реакционной массы. Обычно точность отсчета физического свойства достаточно высока и погрешности констант скоростей, определяемые описанными методами, обусловлены другими причинами (точность взвешивания и измерения объема при составлении исходной смеси, задание и регулирование температуры, влияние примесей и др.). Поэтому после установления первого порядка реакции в по-



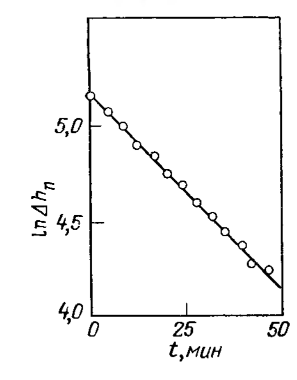


Рис. 54. Линеаризация кинетических кривых, полученных в опытах № 1—3 (см. табл. 14)

Рис. 55. Линеаризация кинетической кривой данных опыта № 1

* См. [6], с. 91.

следующих опытах, планируемых для построения полной кинетической модели реакции, рассчитанное значение константы скорости первого порядка нужно рассматривать как экспериментально определяемую величину.

Найдем погрешность определения константы скорости и доверительный интервал ее измерения в серии параллельных опытов (№ 4, 5 и 6), поставленных в условиях опыта № 1. Обработка результатов этих экспериментов по уравнению $\ln(\Delta h_n) = \text{const} - kt$ методом наименьших квадратов дала следующие значения констант, $k \cdot 10^2$, мин$^{-1}$: 2,01; 1,96 и 2,06. Учитывая ранее полученное значение $k = 2{,}04 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$ (опыт № 1), вычислим $s_k^2 = 1{,}89 \cdot 10^7$ и $k = k_{ср} \pm ts_k = (2{,}02 \pm \pm 0{,}10) \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$ (где t — критерий Стьюдента).

Этим же методом по зависимостям $\ln(\Delta h_n) - t$ вычислим значения констант скорости в опытах № 2 и 3, отличающихся начальными концентрациями Y. Они оказались равными соответственно $2{,}01 \cdot 10^{-2}$ и $2{,}03 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$, что находится внутри доверительного интервала и указывает на независимость рассчитанных значений констант от начальной концентрации Y, т. е. подтверждает первый порядок некаталитической реакции по Y.

Для определения порядка реакции по A проведем серию экспериментов при различных $c_{A,0}$ и при $c_{Y,0} = 0{,}05$ моль/л.

Рассчитанные в каждом опыте значения константы скорости первого порядка по зависимости $\ln \Delta h_n - t$ оказались равными:

№ опыта	1—3	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	5,0	3,5	2,0	1,0
$k \cdot 10^2$, мин$^{-1}$	2,04	1,09	0,302	0,0772

Квадратичная зависимость $k_{эксп}$ от $c_{A,0}$ (рис. 56, б) указывает на второй порядок по A, что позволяет представить уравнение некаталитической реакции в виде

$$r = -dc_Y/dt = k_{эксп} c_Y = k_0 c^2_{A,0} c_Y.$$

Расчет значения k_0 методом наименьших квадратов по линеаризованной зависимости рис. 56, б дает значение $k_0 =$

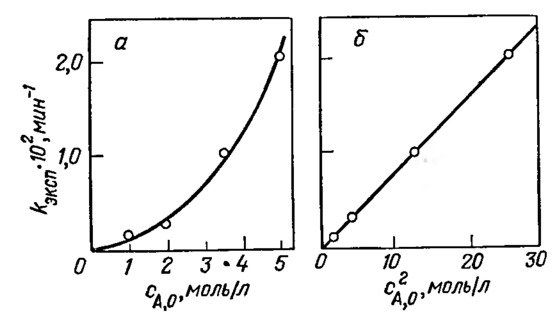


Рис. 56. Зависимость $k_{эксп}$ от $c_{A,0}$ и линеаризация этой зависимости

$= (8{,}29 \pm 0{,}30) \cdot 10^{-4}$ л^2/(моль$^2 \cdot$ мин). Рассчитанное значение критерия Фишера

$$F_{оп} = \hat{s}_к^2/s_к^2 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}/1{,}89 \cdot 10^{-7} = 1{,}32 \quad (F_{табл} = 9{,}34)$$

подтверждает адекватность уравнения $k_{эксп} = k_0 c^2_{A,0}$ и сделанный вывод о втором порядке по A.

Для выявления вида кинетического уравнения каталитической реакции реализуем следующий план экспериментов (c_i в моль/л):

№ опыта	10	11	12	13	14	15	16	17
$c_{A,0}$	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,0	2,0	1,0
$c_{Y,0}$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
c_Z	0,2	0,2	0,4	0,8	1,0	0,4	0,4	0,4

Обработка результатов опытов № 10 и 11, отличающихся только начальной концентрацией Y, в координатах уравнения первого порядка ($\ln \Delta h_n - t$) дает прямые линии со значениями констант скорости $k_{эксп} \cdot 10^2$, мин$^{-1}$, 9,91 и 9,95. Сравнение этих значений с константой скорости реакции, проведенной в этих же условиях, но без катализатора (опыты № 1, 4, 6, $k_{ср} = 2{,}02 \cdot 10^{-2}$ мин$^{-1}$) свидетельствует о существенном ускорении реакции спиртом. Результаты проведенной обработки опытов № 10—11, указывают также на первый порядок по Y каталитической реакции, который оказался одинаковым с порядком некаталитической реакции. Все это дает основание представить уравнение исследуемой реакции в виде:

$$r = k_{эксп} c_Y = [k'(c_Z, c_{A,0}) + k_0 c^2_{A,0}] c_Y, \tag{4.16}$$

где $k_0 c^2_{A,0}$ — вклад некаталитической реакции в экспериментально определяемое значение константы скорости, $k'(c_Z, c_{A,0})$ — каталитическая составляющая экспериментальной константы, которая является неизвестной функцией концентрации Z и A.

Для выявления указанной функциональной зависимости проведем опыты № 12—17, в которых варьируют значения c_Z и $c_{A,0}$, и из экспериментальной константы скорости, найденной по тангенсу угла наклона прямых в координатах $\ln(\Delta h_n) - t$, вычтем вклад некаталитической реакции ($k_0 c^2_{A,0}$):

№ опыта	10	11	12	13	14	15	16	17
$k_{эксп} \cdot 10^2$, мин$^{-1}$	9,91	9,95	17,4	34,8	40,9	9,99	6,81	3,25
$k_0 c^2_{A,0} \cdot 10^2$, мин$^{-1}$	2,07	2,07	2,07	2,07	2,07	0,746	0,832	0,0829
$k' = (k_{эксп} - k_0 c^2_{A,0}) \times \times 10^2$, мин$^{-1}$	7,84	7,88	15,33	32,73	38,83	9,244	6,478	3,167

Изображение полученных результатов в координатах $k' - c_{A,0}$ (при $c_Z = \text{const}$) и $k' - c_Z$ (при $c_{A,0} = \text{const}$) (рис. 57) позволяет определить порядок по A и Z в каталитической реакции. Линейность этих зависимостей указывает на первые порядки по A и Z и позволяет представить искомое уравнение в виде

$$r = (kc_A c_Z + k_0 c^2_A) c_Y. \tag{4.17}$$

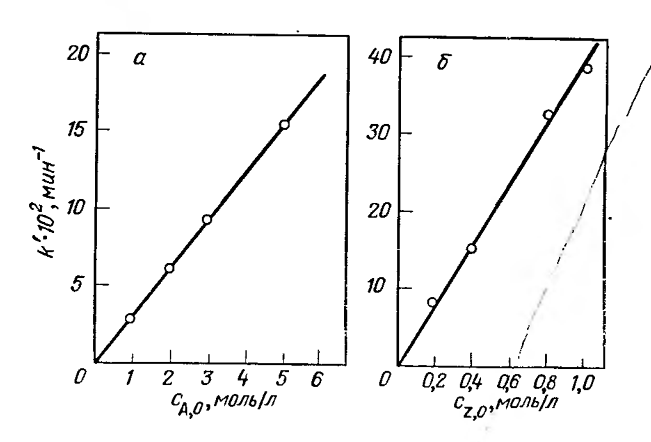


Рис. 57. Зависимости константы скорости каталитической реакции от концентраций $c_{A,0}$ (*а*) и c_Z (*б*)

Расчет констант скорости каталитической реакции для каждого из опытов № 10—17 по уравнению $k=k'/(c_A c_Z)$ дает значения:

№ опыта	10	11	12	13	14	15	16	17
$k\cdot 10^2$, л²/моль²·мин	7,84	7,88	7,68	8,19	7,77	7,71	8,105	7,92

По этим данным среднее значение каталитической константы составляет $k=(7{,}89\pm0{,}42)\cdot10^{-2}$ л²/(моль²·мин), полная кинетическая модель изученной реакции имеет вид:

$$r=[(7{,}89\pm0{,}42)\cdot10^{-2}c_A c_Z+(8{,}29\pm0{,}30)\cdot10^{-4}c_A^2]\,c_Y,\quad \text{моль/(л·мин)}.$$

Полученная кинетическая модель реакции (4.17) дает основание для выдвижения гипотезы о механизме реакции. Кинетическое уравнение каталитической реакции согласуется с механизмом, включающим быстро устанавливающееся равновесие образования комплекса Y с Z:

$$CH_2{=}CHCN+CH_3OH \overset{K_1}{\rightleftarrows} CH_2{=}CHCN\ldots HOCH_3$$

Активированная катализатором молекула акрилонитрила медленно взаимодействует далее с амином A с образованием продукта реакции:

$$BuNH_2+CH_2{=}CHCN\ldots HOCH_3 \xrightarrow{k_1} BuNHCH_2CH_2CN+CH_3OH$$

При малом значении константы равновесия K_1 кинетическое уравнение, выведенное из этой схемы, согласуется с экспериментально установленным $r=K_1k_1c_Ac_Yc_Z$.

Полученное кинетическое уравнение некаталитической реакции согласуется с предварительным активированием амина по равновесию

$$2\,BuNH_2 \overset{K_2}{\rightleftarrows} BuNH(H)\cdots:N(H)(H)Bu$$

Последующее взаимодействие димера по бимолекулярной реакции с акрилонитрилом дает продукт реакции. При малом значении K_2 и лимитировании скорости второй стадии k_2 кинетическое уравнение соответствует экспериментально найденному $r=K_2k_2c_A^2c_Y$.

4.4.2. Реакция анилина с этиленоксидом (манометрический метод)

Анилин присоединяется к этиленоксиду с образованием *N*-β-гидроксиэтиланилина:

$$\underset{A}{PhNH_2}+\underset{Y}{C_2H_4O}\longrightarrow \underset{B}{PhNHCH_2CH_2OH}.$$

Реакция идет при 70—100 °C. При избытке A ($c_{A,0}>10c_{Y,0}$) вещество B является единственным продуктом реакции. Поскольку упругость пара этиленоксида достаточно высока, для исследования кинетики этой реакции удобно воспользоваться манометрическим методом (см. разд. 3.5.1). В качестве растворителя используем нитробензол, близкий по диэлектрическим свойствам к анилину.

Для установления порядка реакции по Y планируем серию экспериментов при 100 °C в избытке A без растворителя:

№ опыта	1	2	3
$c_{A,0}$, моль/л	11,0	11,0	11,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,50	0,35	0,20

Результатом каждого кинетического эксперимента является зависимость парциального давления оксида этилена ΔP от времени. За нулевое время принимаем во всех опытах время достижения максимального давления после погружения манометрического прибора в термостат. Для вычисления ΔP в каждом опыте определяем конечное давление P_∞, соответствующее полной конверсии Y ($\Delta P=P_t-P_\infty$). В табл. 15 приведены полученные зависимости ΔP от времени.

Сравнение значений ΔP при $t=0$ с начальными концентрациями этиленоксида указывает на линейную связь между ними и соблюдение закона Генри $\Delta P_Y=Hc_Y$ со значением $H=1270$ (мм·л)/моль.

Характер полученных кинетических зависимостей (рис. 58) указывает на возможный автокатализ образующимся продуктом B. С целью проверки этого предположения поставим опыт № 4, в котором зададим такие же начальные концентрации реагентов, как в опыте № 1 ($c_{A,0}=11{,}0$ моль/л, $c_{Y,0}=0{,}50$ моль/л), но введем дополнительно в исходную смесь

Таблица 15. Зависимости парциального давления этиленоксида, ΔP в опытах № 1—4

№ опыта	$c_{B,0}$, моль/л	$c_{Y,0}$, моль/л	ΔP, мм рт. ст., при t, мин																	
			0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	35	40
1	0	0,50	635	627	610	587	548	484	419	335	245	169	108	66	40	24	15	8	2	1
2	0	0,35	444	439	430	421	404	382	356	319	278	234	189	151	110	80	58	40	15	7
3	0	0,20	254	252	246	243	238	231	224	214	204	193	181	166	151	136	121	107	72	47
4	0,2	0,50	630	472	344	191	90	42	22	10	5	2	1	1	0					

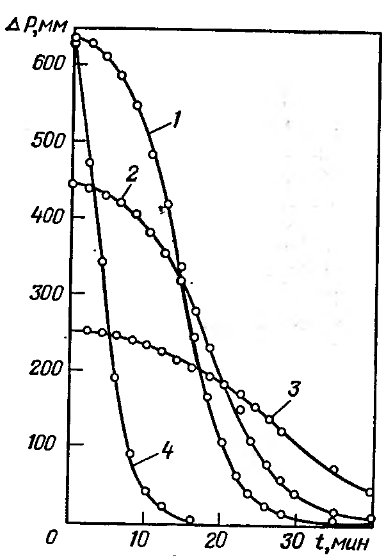
продукт реакции $c_{B,0}=0{,}2$ моль/л. Как видно из результатов этого эксперимента (рис. 58, кривая *4*), продукт реакции B существенно ускоряет реакцию, что подтверждает сделанное предположение об автокатализе.

Для оценки порядка некаталитической реакции по Y и выдвижения гипотезы о кинетическом уравнении графическим дифференцированием определяем начальные скорости r_0 в опытах № 1—3, вычисляя значение скорости r_0 в мм/мин. Они оказались равными соответственно 3,2; 2,4 и 1,2. Линейная зависимость этих величин от $C_{Y,0}$ (рис. 59) свидетельствует о первом порядке некаталитической реакции по Y.

Учитывая установленный факт автокатализа продуктом B и предполагая первый порядок по Y также и в автокаталитической реакции, получим

$$r=(k'_1+k'_2c_B)c_Y, \qquad (4.18)$$

где k_1' и k_2' — константы скорости соответственно некаталитической и автокаталитической реакций, которые являются пока неизвестными функциями от c_A.



Для проверки возможности описания экспериментальных данных уравнением (4.18) и оценки его параметров воспользуемся дифференциальным методом обработки кинетических данных. Для этого графически дифференцируем кинетические кривые опытов № 1—4, получая значение скорости реакции r', выраженной в мм/мин, при соответствующих значениях C_Y. По уравнению (4.18)

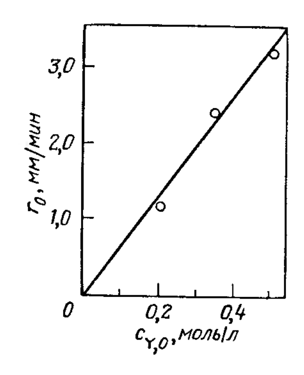
Рис. 58. Зависимости парциального давления этиленоксида от времени:

1 — опыт № 1, $c_{Y,0}=0{,}5$ моль/л; *2* — опыт № 2, $c_{Y,0}=0{,}35$ моль/л; *3* — опыт № 3, $c_{Y,0}=0{,}20$ моль/л; *4* — опыт № 4, $c_{Y,0}=0{,}5$ моль/л, $c_{B,0}=0{,}2$ моль/л

все полученные данные линеаризуем в координатах $r—(c_Y—c_B)$, где $c_B=c_{B,0}+c_{Y,0}—c_Y$, предварительно пересчитав значение r' в моль/(л·мин) $(r=r'/H)$. В этих координатах действительно получается линейная зависимость (рис. 60), что подтверждает сделанное предположение о виде кинетического уравнения. По тангенсу угла наклона прямой рассчитываем значение константы скорости автокаталитической реакции [$k_2'=0{,}5$ л/(моль·мин)]. Значение константы скорости некаталитической реакции рассчитываем по тангенсу угла наклона прямой (рис. 60) $k_1'=r_0'/(Hc_{Y,0})=5{,}5\cdot10^{-3}$ мин$^{-1}$. Для более точной оценки параметров уравнения (4.18) используем его интегральный вид:

$$c_Y=\frac{[k'_1+k'_2(c_{Y,0}+c_{B,0})]\,c_{Y,0}}{k'_2c_{Y,0}+(k'_1+k'_2c_{B,0})\exp\,[k'_1+k'_2(c_{Y,0}+c_{B,0})]\,t}. \qquad (4.19)$$

Это уравнение не преобразуется к линейному виду относительно неизвестных параметров k_1' и k_2', и их подбор осуществляем нелинейным методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ, предварительно пересчитав ΔP в c_Y. В качестве начальных приближений констант k_1 и k_2 используем значения, полученные выше при дифференциальной обработке кинетиче-



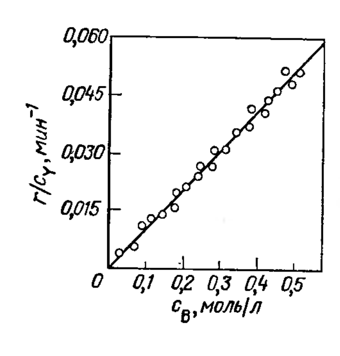


Рис. 59. Зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации Y

Рис. 60. Обработка результатов опытов № 1—4 по уравнению (4.18)

ских зависимостей. Найденные минимизацией остаточной суммы квадратов константы скорости по данным опыта № 1 оказались равными: $k_1' = (53{,}7 \pm 1{,}4) \cdot 10^{-4}$ мин$^{-1}$ и $k_2' = 0{,}542 \pm$ $\pm 0{,}005$ л/(моль·мин). Полученная при расчете параметров дисперсия адекватности составляет $\hat{s}_C = 2{,}018 \cdot 10^{-6}$. Погрешность отсчета давления составляет ± 1 мм или 0,001 моль/л, что соответствует дисперсии воспроизводимости $s_C^2 = 1 \cdot 10^{-6}$. Сравнение ее с дисперсией адекватности дает значение критерия Фишера $F_{оп} = \hat{s}_C^2/s_C^2 = 2{,}018$, что меньше его табличного значения $F_{табл} = 8{,}69$. Это доказывает адекватность проверяемого уравнения.

Аналогичная обработка кинетических зависимостей, полученных в опытах № 2—4, дает значения констант, не выходящие за пределы доверительного интервала констант, найденных в опыте № 1, что является дополнительным подтверждением адекватности уравнения (4.19) экспериментальным данным.

Для определения вида функциональных зависимостей $k_1' = f(c_A)$ и $k_2' = f(c_A)$ проведем опыты при различных начальных концентрациях А: опыт № 5 — $c_{A,0} = 7{,}0$ моль/л, $c_{Y,0} = 0{,}5$ моль/л, опыт № 6 — $c_{A,0} = 3{,}0$ моль/л, $c_{Y,0} = 0{,}5$ моль/л. Полученные результаты вместе с кинетической кривой опыта № 1 приведены на рис. 61, *а*. Из полученных данных следует, что скорость реакции возрастает с увеличением $c_{A,0}$. Предположим, что порядок некаталитической и автокаталитической реакции по А первый. Тогда общее кинетическое уравнение будет иметь вид

$$-dc_Y/dt = (k_1 c_A + k_2 c_A c_B)\, c_Y. \qquad (4.20)$$

Для его проверки воспользуемся методом трансформации кинетических кривых. Разделив обе части уравнения (4.20) на

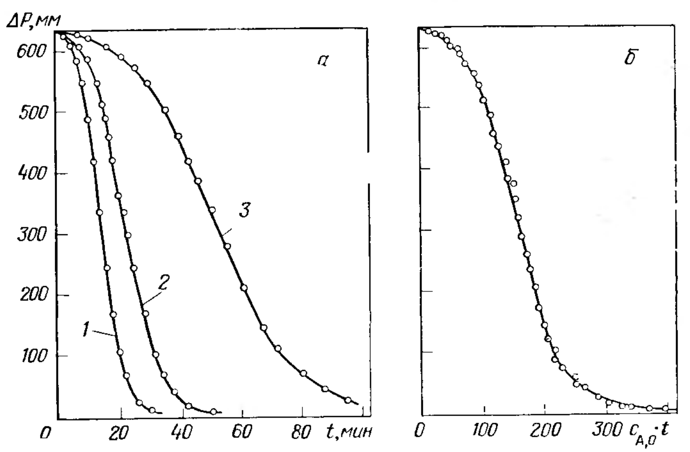


Рис. 61. Зависимость парциального давления этиленоксида от времени (*а*) и от $c_{A,0}t$ (*б*):
1 — опыт № 1; *2* — опыт № 5; *3* — опыт № 6

$c_A = c_{A,0}$, получим

$$-dc_Y/d(tc_{A,0}) = (k_1 + k_2 c_B)\, c_Y. \qquad (4.21)$$

Из (4.21) следует, что в опытах с равными начальными концентрациями Y ($c_{Y,0}$) зависимости c_Y от $tc_{A,0}$ должны быть одинаковыми. Перестроим зависимости c_Y—t, полученные в опытах № 1, 5 и 6 (рис. 61, *а*), в координатах c_Y—$c_{A,0}t$. Как видно из рис. 61, *б*, в этих координатах кинетические кривые всех трех опытов с различными концентрациями $c_{A,0}$ трансформируются в одну, что подтверждает сделанное предположение о первом порядке некаталитической и автокаталитической реакций по А.

Разделив найденные ранее значения констант скорости k_1' и k_2' на концентрацию $c_{A,0} = 11{,}0$ моль/л, получим константы кинетического уравнения (4.20) $k_1 = (4{,}88 \pm 0{,}13) \cdot 10^{-4}$ л/(моль×
×мин) и $k_2 = 0{,}0493 \pm 0{,}0005$ л^2/(моль·мин).

Полученная кинетическая модель согласуется со схемой реакций, включающей бимолекулярную реакцию:

$$PhNH_2 + C_2H_4O \xrightarrow{k_1} PhNHCH_2CH_2OH, \qquad r = k_1 c_A c_Y \qquad (4.22)$$

и автокаталитическую реакцию с участием продукта $PhNHCH_2CH_2OH$ (B):

$$PhNHCH_2CH_2OH + C_2H_4O \overset{K}{\rightleftarrows} PhNHCH_2CH_2OH \ldots OC_2H_4$$

$$PhNHCH_2CH_2OH \ldots OC_2H_4 + PhNH_2 \xrightarrow{k} 2PhNHCH_2CH_2OH \qquad (4.23)$$

$$r = kKc_A c_Y c_B.$$

Для определения активационных параметров поставим еще три эксперимента при 70, 80 и 90 °С с начальными концентрациями реагентов, как в опыте № 1 ($c_{A,0} = 11{,}0$ моль/л, $c_{Y,0} = 0{,}5$ моль/л). Полученные зависимости ΔP—t обработаем по уравнению (4.19) или (4.18). Для подбора параметров k_1 и k_2 минимизируем остаточную сумму квадратов $\Sigma(\hat{c}_{Y,i} - c_{Y,i})^2$ с помощью нелинейного метода наименьших квадратов. В последнем случае для вычисления $\hat{c}_{Y,i}$ уравнение (4.19) предварительно численно интегрируется с заданными значениями k_1 и k_2.

После деления найденных значений констант k_1' и k_2' на $c_{A,0} = 11{,}0$ моль/л получаем следующие значения параметров:

№ опыта	1	7	8	9
T, °С	100	70	80	90
k_1, л/(моль·мин)	$4{,}9 \cdot 10^{-3}$	$6{,}6 \cdot 10^{-5}$	$1{,}33 \cdot 10^{-4}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
k_2, л^2/(моль^2·мин)	0,0493	0,006	0,013	0,028

Обработка полученных данных в координатах уравнения Аррениуса по линейному методу наименьших квадратов приводит к следующим выражениям для констант скорости уравнения (4.20): $k_1 = \exp[(14{,}21 \pm 1{,}8) - (8180 \pm 700)/T]$ л/(моль·мин)

и $k_2=\exp[(21{,}52\pm0{,}8)-(9140\pm300)/T]$ л²/(моль²·мин). Энергии активации реакций (4.22) и (4.23) равны соответственно 67,9±5,8 и 75,9±2,5 кДж/моль.

4.4.3. Газофазное дегидрохлорирование дихлорэтана в реакторе полного вытеснения

Термическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана при 500—600 °С протекает по радикально-цепному механизму с образованием винилхлорида по суммарной реакции:

$$\underset{A}{ClCH_2CH_2Cl} \rightarrow \underset{B}{CH_2{=}CHCl} + \underset{Z}{HCl}. \qquad (4.24)$$

В присутствии инициаторов (Cl_2, CCl_4 и др.) реакция существенно ускоряется и протекает с достаточной скоростью при 350—400 °С.

Для исследования кинетики реакции инициированного дегидрохлорирования используют установку, изображенную на рис. 39 с полой трубкой диаметром 1,5 см в качестве реактора. Обогреваемая длина трубки составляет 23,9 см, что соответствует объему реактора $V=42{,}3$ мл. Из системы улавливания продуктов, изображенной на рис. 39, исключают конденсатор *11* и дополняют ее газометром после поглотительных склянок Тищенко *12* и некоторыми другими дополнительными приспособлениями (рис. 62).

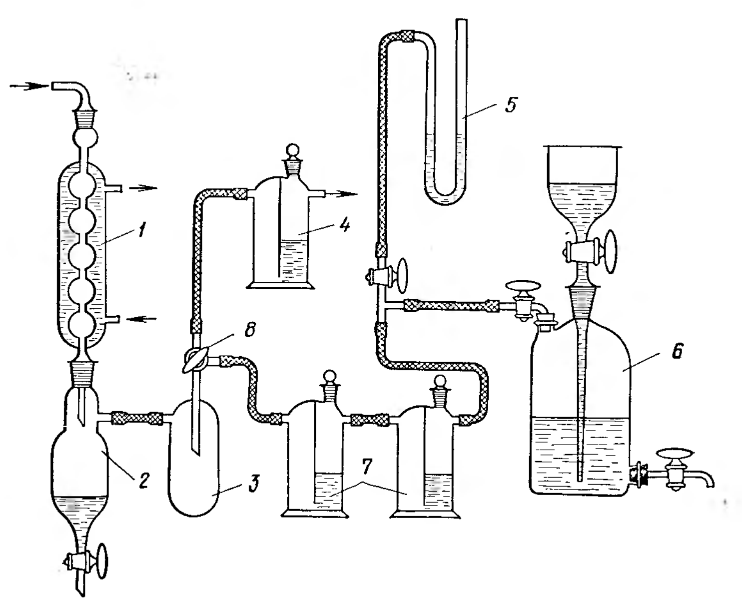


Рис. 62. Система улавливания продуктов дегидрохлорирования дихлорэтана:
1 — холодильник; *2* — приемник конденсата; *3* — промежуточная емкость; *4, 7* — склянки Тищенко; *5* — дифференциальный манометр; *6* — газометр; *8* — трехходовой кран

Перед началом опыта проверяют герметичность установки, продувают реактор инертным газом и заполняют коммуникации насоса-дозатора дихлорэтаном. Затем включают обогрев печи, доводят температуру до заданной (380 °С) и включают подачу дихлорэтана с заданным расходом. При этом с помощью трехходового крана *8* направляют поток несконденсировавшихся компонентов в промывную склянку *4* и далее под тягу в атмосферу. После выхода установки на стационарный режим, характеризующийся постоянством температуры и расхода по крайней мере в течение 10 мин, выливают конденсат из приемника *2*, переключают трехходовой кран *8* на промывные склянки *7*, заполненные дистиллированной водой, открывают кран газометра *6* и включают секундомер. Время включения соответствует началу отбора непревращенного дихлорэтана в приемник *2*, началу поглощения хлороводорода в склянках *7* и отбора газообразного винилхлорида в газометр *6*. Винилхлорид отбирают в газометр со скоростью, обеспечивающей равенство давления в системе атмосферному. Контроль за этим осуществляют с помощью дифманометра *5*. Продукты реакции во всех опытах отбирают в течение 10 мин. Отбор завершают остановкой насоса-дозатора и выключением обогрева. После остановки отсчитывают объем собранного в газометре винилхлорида, сливают из приемника *2* и взвешивают непревращенный дихлорэтан, затем сливают из промывных склянок *7* образовавшийся раствор соляной кислоты в мерную колбу объемом 250 мл. Промывают склянки дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к раствору в мерной колбе, и доводят объем в колбе до метки. Из мерной колбы отбирают пипеткой 5 мл раствора и титруют 0,1 *М* раствором щелочи для определения количества образовавшегося хлороводорода HCl.

Для определения вида кинетического уравнения исследуемой реакции проводят серию экспериментов с различной скоростью подачи дихлорэтана A и хлора Y при 380 °С (опыты № 1—5). Соотношение мольных потоков хлора и дихлорэтана сохраняют при этом постоянным $F_{Y,0}/F_{A,0}=5\cdot10^{-4}$ [соответствует 0,05% (моль) растворенного хлора в исходном дихлорэтане]. Раствор хлора в дихлорэтане специально готовят перед опытом растворением газообразного хлора в дихлорэтане до требуемой концентрации ($c_{Y,0}=2{,}68\cdot10^{-3}$ моль/л), которая контролируется иодометрическим титрованием (см. гл. 2). Предварительный эксперимент по дегидрохлорированию дихлорэтана при 300 °С без хлора свидетельствует о практическом отсутствии реакции.

Условия проведенных экспериментов по инициированному

дегидрохлорированию и их результаты приведены ниже:

№ опыта	1	2	3	4	5
$w_{A,0}$, мл/мин	2	4	6	8	10
$V/F_{A,0}$	99,8	49,9	33,3	25,0	19,9
$m_{A,0}$, г	25,2	50,4	75,5	100,6	125,8
$n_{A,0}$, моль	0,254	0,508	0,763	1,017	1,271
m_A, г	3,6	21,0	42,5	66,2	89,2
n_A, моль	0,0363	0,212	0,429	0,669	0,901
V_B, л	5,2	7,2	7,9	8,4	9,1
n_B, моль	0,211	0,292	0,321	0,341	0,469
$V_т$, мл 0,1 *M* NaOH	43,0	57,6	64,4	69,0	72,8
n_Z, моль	0,215	0,288	0,322	0,345	0,364
X_A	0,846	0,566	0,422	0,339	0,286

Кроме непосредственно задаваемого в опытах расхода дихлорэтана $w_{A,0}$ и экспериментально определяемых за время 10 мин работы установки в стационарном режиме значений массы непревращенного дихлорэтана m_A, объема газа в газометре V_B и объема 0,1 *M* NaOH, пошедший на титрование $V_т$, приведены также расчетные значения условного времени пребывания $V/F_{A,0}$, количества компонентов реакционной массы, полученных за 10 мин, n_A, n_B, n_Z, и конверсии дихлорэтана X_A. Эти значения рассчитывали по уравнениям:

$$V/F_{A,0}=60M_A/w_{A,0}d_A,$$

$$n_A=\frac{m_A}{M_A},\qquad n_B=\frac{(P_{атм}-P_{H_2O})\,V_B}{RT},\qquad n_Z=\frac{V_т\cdot 0,1\cdot 250}{1000\cdot 5},$$

где M_A=98,95 и d_A=1,258 г/мл — молекулярная масса и плотность дихлорэтана; V=0,0423 л — объем реактора, P_{H_2O}=0,02383·0,1 МПа — парциальное давление паров воды при 20 °С; $V_т$ — объем 0,1 *M* NaOH, пошедший на титрование 5 мл поглощенного водой хлороводорода.

Найденные значения n_i дают возможность проверить уравнения материального баланса исследуемой реакции:

$$n_{A,0}=n_A+n_B=n_A+n_Z. \qquad (4.25)$$

Как видно из данных табл. 16, уравнение (4.25) адекватно полученным экспериментальным данным. Это свидетельствует о надежности и об отсутствии грубых экспериментальных и расчетных ошибок. Далее для вычисления конверсии дихлорэтана воспользуемся значениями n_Z, определяемыми с наибольшей точностью: $x_A=n_Z/n_{A,0}$ (см. выше).

Для выбора кинетического уравнения реакции рассмотрим возможные варианты, исходя из предполагаемого механизма реакции:

$$Cl_2 \xrightarrow{k_0} 2\dot{C}l,$$

$$\dot{C}l+ClCH_2CH_2Cl \xrightarrow{k_1} HCl+Cl\dot{C}HCH_2Cl,$$

$$Cl\dot{C}HCH_2Cl \xrightarrow{k_2} ClCH{=}CH_2+\dot{C}l.$$

Таблица 16. Проверка уравнений материального баланса (4.25) по экспериментальным данным

№ опыта	$n_{A,0}$	n_A+n_B	n_A+n_Z
1	0,254±0,002	0,0363±0,003+0,211±±0,004=0,247±0,007	0,0363±0,003+0,215±±0,001=0,248±0,004
2	0,508±0,005	0,212±0,003+0,292±0,004==0,504±0,007	0,212—0,003+0,288±0,001==0,500±0,004
3	0,763±0,008	0,429±0,003+0,321±0,004==0,750±0,007	0,429±0,003+0,322±0,001==0,751±0,004
4	1,017±0,010	0,669±0,003+0,341±0,004==1,010±0,007	0,669±0,003+0,345±0,001==1,014±0,004
5	1,271±0,013	0,901±0,003+0,369±0,004==1,270±0,007	0,901±0,003+0,364±0,001==1,265±0,004

В зависимости от способа обрыва цепи возможны пять вариантов кинетических уравнений:

I. $\dot{C}l \xrightarrow{k_t}$ $\qquad r=(k_1k_0/k_t)\,P_YP_A=k_{эксп}P_YP_A, \qquad (4.26)$

II. $2\dot{C}l \xrightarrow{k_t} Cl_2$ $\qquad r=k_1\sqrt{k_0/k_t}\,P_Y^{0,5}P_A=k_{эксп}P_Y^{0,5}P_A \qquad (4.27)$

III. $Cl\dot{C}HCH_2Cl \xrightarrow{k_t}$ $\qquad r=(k_2k_0/k_t)\,P_Y=k_{эксп}P_Y \qquad (4.28)$

IV. $2Cl\dot{C}HCH_2Cl \xrightarrow{k_t}$ $\qquad r=k_2\sqrt{k_0/k_t}\,P_Y^{0,5}=k_{эксп}P_Y^{0,5} \qquad (4.29)$

V. $\dot{C}l+Cl\dot{C}HCH_2Cl \xrightarrow{k_t}$ $\qquad r=\sqrt{k_1k_2k_0/k_t}\,P_Y^{0,5}P_A^{0,5}=k_{эксп}P_Y^{0,5}P_A^{0,5} \qquad (4.30)$

Для проверки возможности описания проведенных экспериментов одним из этих уравнений преобразуем последние с учетом коэффициента изменения объема. Выразим P_A и P_Y через X_A, подставим в уравнение реактора идеального вытеснения

$$V/F_{A,0}=\int_0^{X_A} dX_A/(|r_A|)$$

и проинтегрируем.

Коэффициент изменения объема ε в исследуемой реакции рассчитывают, пренебрегая малым значением F_Y:

$$\varepsilon=(\sum F_{x=1}-\sum F_{x=0})/\sum F_{x=0}=1.$$

Парциальные давления A и Y равны

$$P_A=P_{A,0}(1-X_A)/(1+X_A),\qquad P_Y=P_{Y,0}/(1+X_A). \qquad (4.31)$$

Подставив (4.31) в (4.26)—(4.30), а полученные выражения

в уравнение реактора идеалього вытеснения, получим

$$\text{I.}\quad V/F_{A,0} = \int_0^X \frac{(1+X)^2\,dX}{kP_{A,0}P_{Y,0}(1-X)},$$

$$kP_{A,0}P_{Y,0}\,(V/F_{A,0}) = 0{,}5 - 4\ln(1-X) - 4X - (1-X)^2/2 = f^{I}(X); \quad (4.32)$$

$$\text{II.}\quad V/F_{A,0} = \int_0^X \frac{(1-X)^{3/2}\,dX}{kP_{A,0}P_{Y,0}^{0,5}(1-X)},$$

$$kP_{A,0}P^{0,5}_{Y,0}\,(V/F_{A,0}) = -0{,}3191 - {}^2/_3\,(1+X)^{3/2} - 4\sqrt{(1+X)} + 4/\sqrt{2}\,\ln\left[(2+\sqrt{1+X})/(2-\sqrt{1+X})\right] = f^{II}(X); \quad (4.33)$$

$$\text{III.}\quad V/F_{A,0} = \int_0^X \frac{(1+X)\,dX}{P_{Y,0}},$$

$$kP_{Y,0}\,(V/F_{A,0}) = X + X^2/2 = f^{III}(X); \quad (4.34)$$

$$\text{IV.}\quad V/F_{A,0} = \int_0^X \frac{\sqrt{1+X}\,dX}{P^{0,5}_{Y,0}},$$

$$kP^{0,5}_{Y,0}\,(V/F_{A,0}) = 2\sqrt{1+X} - 2 = f^{IV}(X) \quad (4.35)$$

$$\text{V.}\quad V/F_{A,0} = \int_0^X \frac{(1+X)\,dX}{P_{Y}^{0,5}P^{0,5}_{A,0}\sqrt{1+X}},$$

$$kP^{0,5}_{Y,0}P^{0,5}_{A,0}\,(V/F_{A,0}) = {}^{10}/_3 - 2\sqrt{1-X}\left(1+\frac{X+2}{3}\right) = f^{V}(X). \quad (4.36)$$

В уравнениях (4.32)—(4.36) $X \equiv X_A$, $k \equiv k_{эксп}$.

Для выбора одного из уравнений (4.32)—(4.36) для описания проведенных экспериментов строят зависимости $f^{I-V}(X)$ от $V/F_{A,0}$ (рис. 63).

Графическая обработка показывает, что экспериментальные данные не спрямляются в координатах уравнений (4.32)—(4.35), что свидетельствует о их неадекватности. Линейная зависимость с коэффициентом корреляции 0,999 получена только для варианта с перекрестным обрывом цепи (4.30), (4.36). Вычисленное с помощью линейного метода наименьших квадратов по тангенсу наклона прямой в координатах $f^{V}(X)$—$V/F_{A,0}$ (рис. 63, *д*) значение константы скорости составило:

$$k_{эксп} = \operatorname{tg}\alpha P^{-0,5}_{Y,0}P^{-0,5}_{A,0} = 0{,}0179/(\sqrt{5\cdot 10^{-5}}\sqrt{0{,}1}) = 8{,}048 \pm 0{,}010 \text{ моль/(л·с·МПа)}.$$

Для дополнительной проверки адекватности уравнений (4.30)—(4.36) проведем серию экспериментов при постоянной скорости подачи дихлорэтана $w_{A,0} = 6$ мл/мин ($V/F_{A,0} = 0{,}333$ л·с/моль) с варьированием содержания растворенного хлора в исходном дихлорэтане (опыты № 6—9). Все опыты

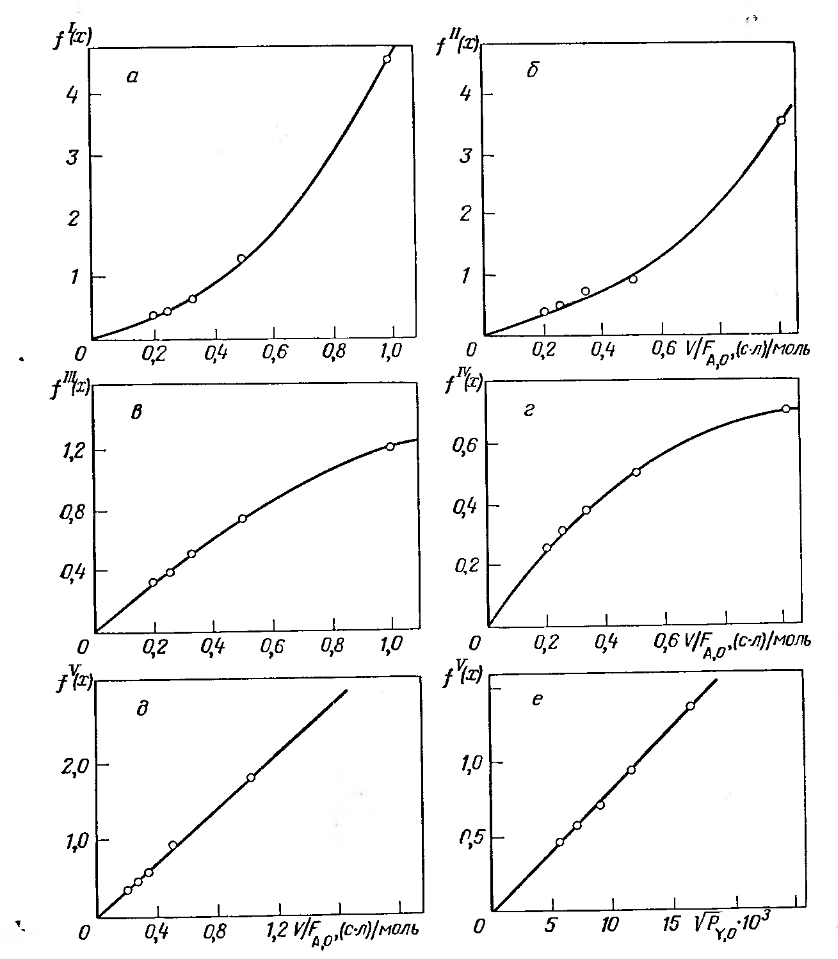


Рис. 63. Обработка экспериментальных данных по уравнениям (4.32) (*а*), (4.33) (*б*), (4.34) (*в*), (4.35) (*г*), (4.36) (*д, е*)

проведены по описанной выше методике, с расчетом для каждого эксперимента значения X_A по количеству образовавшегося HCl (n_Z):

№ опыта	6	3	7	8	9
$c_{Y,0}\cdot 10^3$, моль/л	4,23	6,36	8,48	16,9	33,9
$F_{Y,0} = (c_{Y,0}w_0)\cdot 10^7$, л·с/моль	4,23	6,36	8,48	16,9	33,9
$(F_{Y,0}/F_{A,0})\cdot 10^4$	3,33	5,00	6,67	13,3	26,7
$P_{Y,0}\cdot 10^5$, МПа	3,33	5,00	6,67	13,3	26,7
X_A	0,363	0,422	0,484	0,593	0,739

Графическая обработка полученных данных в координатах $f^{V}(X)$—$\sqrt{P_{Y,0}}$ в соответствии с уравнением (4.36) тоже дает линейную зависимость (рис. 63, *е*). Вычисленное по тангенсу угла наклона прямой значение константы скорости согласуется

с ранее полученным:

$$k_{\text{эксп}} = \operatorname{tg} \alpha P^{-0,5}{}_{A,0} (V/F_{A,0})^{-1} = (84,22 \pm 0,96)/(\sqrt{0,1} \cdot 33,3) = \\ = 7,998 \pm 0,010 \text{ моль/(л·с·МПа)}.$$

4.4.4. Гетерогенно-каталитическое дегидрохлорирование 1,1,2,2-тетрахлорэтана в проточно-циркуляционном реакторе

Газофазное дегидрохлорирование хлорэтанов эффективно катализирует активный уголь. В частности, дегидрохлорирование тетрахлорэтана

$$\underset{A}{Cl_2CHCHCl_2} \rightarrow \underset{B}{Cl_2C{=}CHCl} + \underset{Z}{HCl} \qquad (4.37)$$

при катализе активным углем АР-3 протекает с достаточной скоростью при 230—260 °С, тогда как при гомогенном термическом процессе требуется нагревание реакционной массы до 450—500 °С.

Для исследования кинетики гетерогенно-каталитического дегидрохлорирования тетрахлорэтана (4.37) пользуются проточно-циркуляционным реактором полного смешения (см. рис. 45). В реактор загружают 40 г активного угля АР-3 в качестве катализатора. Для подачи исходного тетрахлорэтана в реактор используют дозировочный насос и испаритель, как на рис. 40. Для улавливания продуктов после реактора применяют систему, изображенную на рис. 39, исключив конденсатор *11*.

Перед началом опыта проверяют герметичность установки, продувают реактор инертным газом и заполняют коммуникации насоса-дозатора тетрахлорэтаном. Затем включают внутреннюю циркуляцию газа в реакторе, доводят температуру до заданной (250 °С) и включают подачу тетрахлорэтана с фиксированным расходом. При этом поток образующегося хлороводорода направляют с помощью трехходового крана в склянку Тищенко, подключенную параллельно с рабочей. После выхода установки на стационарный режим, характеризующийся постоянством температуры и расхода исходного реагента по крайней мере в течение 20 мин, сливают конденсат из приемника, переключают трехходовой кран на рабочую склянку Тищенко, заполненную дистиллированной водой, и включают секундомер. Отбор продуктов во всех опытах ведут в течение 20 мин. Отбор прекращают остановкой насоса дозатора, выключением обогрева и остановкой внутренней циркуляции в реакторе. Затем сливают из приемника продукт дегидрохлорирования (В) и непревращенный тетрахлорэтан (А) и взвешивают, определяя их суммарную массу (m_A+m_B). Из склянки Тищенко сливают образовавшийся раствор хлороводородной кислоты в мерную колбу объемом 250 мл. Промывают склянки дистиллированной водой, присоединяя промывные воды к раствору

в мерной колбе, и доводят объем в колбе до метки. Из мерной колбы отбирают пипеткой 5 мл раствора и титруют 0,1 *М* раствором щелочи для определения количества образовавшегося HCl (Z). По результатам титрования ($V_т$ — объем пошедшей на титрование щелочи) рассчитывают количество образовавшегося хлороводорода n_Z и его массу m_Z:

$$n_Z = V_т \cdot 0,1 \cdot 250/(1000 \cdot 5), \qquad m_Z = M_Z n_Z.$$

По этим данным рассчитывают массу $m_{A,0}$ и количество $n_{A,0}$ поданного за 20 мин тетрахлорэтана: $m_{A,0} = m_A + m_B + m_Z$, $n_{A,0} = m_{A,0}/M_A$. Затем вычисляют мольную скорость подачи тетрахлорэтана $F_{A,0} = n_{A,0}/0,3$ моль/ч, степень его конверсии $X_A = n_Z/n_{A,0}$ и скорость реакции $r = F_{A,0}X_A/m_к$ моль/(кг кат·ч) ($m_к = 0,04$ кг — масса катализатора).

Результаты шести проведенных по этой методике экспериментов с разной скоростью подачи А ($F_{A,0}$) при 250 °С приведены ниже. Там же и результаты еще трех опытов № 7—9, в которых в реактор подавали смесь тетрахлорэтана (А) и трихлорэтилена (В) в мольном отношении 1 : 1 (массовое отношение $m_{A,0}/m_{B,0} = 1,278$). Для последних трех опытов $m_A + m_B + m_Z = m_{A,0} + m_{B,0} = m$, откуда $m_{A,0} = 0,561m$; значения $n_{A,0}$, $F_{A,0}$, X_A и r вычислены аналогично:

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$V_т$, мл	12,4	13,2	14,4	12,4	9,8	5,8	13,4	12,8	9,8
n_Z, моль	0,062	0,066	0,072	0,062	0,049	0,029	0,067	0,064	0,049
m_Z, г	2,26	2,41	2,63	2,26	1,79	1,06	2,45	2,34	1,79
(m_A+m_B), г	120,7	46,8	27,1	13,7	7,72	5,43	48,4	38,0	19,4
$m_{A,0}$, г	123	49,2	29,7	15,9	9,51	6,49	28,5	22,6	11,9
$n_{A,0}$, моль	0,733	0,293	0,177	0,095	0,057	0,037	0,170	0,135	0,0706
$F_{A,0}$, моль/ч	2,20	0,88	0,530	0,286	0,170	0,186	0,510	0,404	0,212
X_A	0,085	0,216	0,408	0,652	0,780	0,895	0,395	0,490	0,672
r, моль/(кг кат·ч)	4,68	4,75	5,40	4,66	3,31	2,60	5,04	4,94	3,56

Для подбора вида кинетического уравнения и его параметров по приведенным экспериментальным данным вычисляют парциальные давления компонентов реакционной массы в реакторе P_i и сопоставляют их с найденными значениями скоростей. Мольные потоки F_i на выходе из реактора равны:

$$F_A = F_{A,0}(1 - X_A); \qquad F_B = F_{B,0} + F_{A,0}X_A; \qquad F_Z = F_{A,0}X_A.$$

Парциальные давления компонентов реакционной массы составляют:

$$P_i = (F_i / \sum F_i) P_{общ},$$

а сумма мольных потоков

$$\sum F_i = F_{A,0}(1 - X_A) + F_{B,0} + F_{A,0}X_A + F_{A,0}X_A = F_{A,0} + F_{B,0} + F_{A,0}X_A = \\ = F_{A,0}(1 + \beta + X_A), \qquad \text{где} \quad \beta = F_{B,0}/F_{A,0}.$$

Таблица 17. Парциальные давления компонентов реакционной массы и скорости реакции (4.37) в опытах № 1—9

№ опыта	P_i, МПа			r, моль/(кг кат·ч)	$10P_A^{1/2}r^{-1/2}$
	$P_A\cdot 10$	$P_B\cdot 10$	$P_Z\cdot 10$		
1	0,843	0,079	0,079	4,68	0,424
2	0,644	0,178	0,178	4,75	0,368
3	0,420	0,290	0,290	5,40	0,278
4	0,211	0,395	0,395	4,66	0,213
5	0,124	0,438	0,438	3,31	0,194
6	0,0554	0,472	0,472	2,60	0,146
7	0,253	0,583	0,165	5,04	0,224
8	0,204	0,600	0,196	4,94	0,203
9	0,123	0,625	0,252	3,56	0,186

Отсюда, при общем давлении $P_{общ}=0,1$ МПа парциальные давления P_i (МПа) равны:

$$P_A=\frac{1-X_A}{10\,(1+\beta+X_A)}, \qquad P_B=\frac{\beta+X_A}{10\,(1+\beta+X_A)}, \qquad P_Z=\frac{X_A}{10\,(1+\beta+X_A)}.$$

Вычисленные по этим уравнениям значения парциальных давлений P_i сопоставлены в табл. 17 с соответствующими им значениями скоростей реакции r.

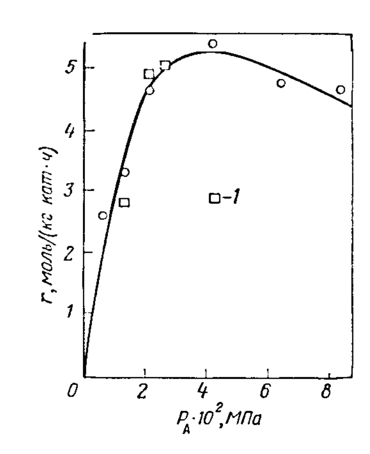
Анализ данных табл. 17 показывает, что есть две пары экспериментов — № 5, 9 и № 4, 8, в которых близким значениям парциальных давлений P_A соответствуют близкие значения скоростей r. В то же время парциальные давления P_B и P_Z в этих опытах различаются существенно. Это дает основания предполагать, что скорость реакции зависит только от парциального давления А. Действительно, графическое изображение зависимости r от P_A дает одну кривую, на которую укладываются все точки, включая полученные в опытах № 7—9 с подачей продукта реакции в реактор вместе с исходным реагентом ($F_{B,0}=F_{A,0}$) (рис. 64). Такие экстремальные зависимости скорости от парциального давления характерны для кинетических уравнений типа Ленгмюра — Хиншельвуда с квадратом знаменателя. Полагая, что скорость реакции зависит только от P_A, проверим соответствие эксперимента уравнению вида

$$r=kP_A/(1+b_AP_A)^2. \qquad (4.38)$$

Преобразование уравнения (4.38) к линейному виду дает:

$$\sqrt{P_A/r}=1/\sqrt{k}+(b/\sqrt{k})\,P_A. \qquad (4.39)$$

График результатов эксперимента в координатах уравнения (4.39) представляет собой прямую (рис. 65). Вычисленные методом наименьших квадратов значения $A=1/\sqrt{k}$ и $B=b/\sqrt{k}$ равны соответственно $0,139\pm0,004$ и $0,344\pm0,010$, откуда $k=518\pm16$ моль/(кг кат·ч·МПа), $b_A=24,7\pm0,7$ МПа$^{-1}$. Полученное уравнение отвечает механизму реакции, протекающей через равновесную адсорбцию тетрахлорэтана и последующее взаимодействие адсорбированной молекулы с соседним свободным активным центром поверхности, которое приводит к отщеплению хлороводорода.



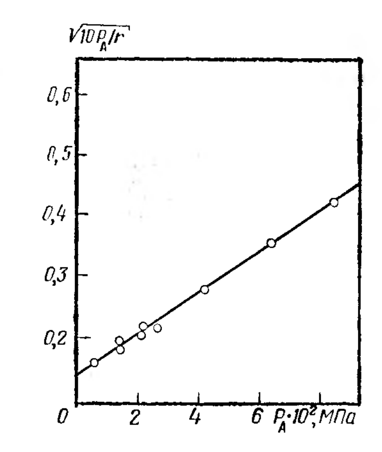


Рис. 64. Зависимость скорости реакции (4.37) от парциального давления тетрахлорэтана (*1* — опыты с добавками в исходную смесь продукта реакции В)

Рис. 65. Линеаризация уравнения (4.38)

ГЛАВА 5

ЗАДАЧИ НА ПОСТРОЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

Перед выполнением лабораторных работ с целью получения кинетических моделей реакций органического синтеза студенту целесообразно приобрести и развить навыки самостоятельного планирования кинетического эксперимента, выбора метода обработки экспериментальных данных, подбора уравнений кинетической модели и проверки ее адекватности. С этой целью предлагается решить серию из приведенных ниже задач по две-три из каждого раздела.

В задачах указаны исследуемая реакция, условия кинетического эксперимента (температура, начальные концентрации реагентов, растворитель, мольные потоки исходных реагентов и инертных компонентов, давление, объем реактора, количество или концентрация катализатора) и его результаты в виде

зависимости концентраций ключевых веществ от времени или выхода ключевых веществ от условного времени пребывания. По этим данным предлагается построить адекватную кинетическую модель реакции и определить ее параметры (константы скорости, равновесия, адсорбционные коэффициенты, активационные параметры) с доверительными интервалами. Для определения погрешностей измерения концентраций во всех задачах приведены результаты параллельных экспериментов. Для помощи студенту в выборе методов обработки экспериментальных данных в конце главы в разд. 5.5 для некоторых задач приведены кинетические уравнения, но без числовых значений параметров. В остальных задачах студенту предлагается самостоятельно найти решение.

Для приобретения навыков планирования кинетического эксперимента целесообразно дать возможность студенту самостоятельно получать первичные экспериментальные данные. Для этого можно использовать ЭВМ, в память которой введены различные кинетические уравнения, входящие в свою очередь в уравнения периодического реактора или непрерывных реакторов идеального смешения и вытеснения. Программа решения этих уравнений для ЭВМ должна быть составлена таким образом, чтобы студент, задавая начальные условия каждого кинетического эксперимента по самостоятельно разработанному плану, получал зависимости концентраций ключевых веществ от времени для периодического реактора или конверсии или выходов ключевых веществ от условного времени пребывания для непрерывных реакторов. При этом текущие концентрации реагентов, конверсии или выходы должны вычисляться с заранее введенной случайной погрешностью для имитации реального эксперимента. Задача студента в данном случае состоит в том, чтобы по результатам самостоятельно поставленных модельных экспериментов найти кинетическое уравнение, введенное в память ЭВМ. Предлагаемые ниже задачи представляют собой полученные таким путем результаты модельных экспериментов.

5.1. НЕКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Задача 1. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{Ph_2CHCl} + \underset{Y}{CH_3ONa} \rightarrow \underset{B}{Ph_2CHOCH_3} + NaCl$$

(растворитель — метанол) реализован следующий план экспериментов (20 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
$c_{A,0}$, моль/л	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0	1,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0,2

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Y от времени (в мин) (опыты 1—3):

Опыты 1—3

t, мин	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,272	0,257	0,237	0,217	0,183	0,172	0,136	0,0916
опыт 2	0,286	0,252	0,229	0,216	0,188	0,169	0,129	0,0900
опыт 3	0,291	0,261	0,243	0,218	0,188	0,172	0,129	0,0874

Опыт 4

t	3	6	9	12	15	18	30
c_Y	0,360	0,332	0,320	0,273	0,254	0,212	0,0951

Опыт 5

t	1,5	3,0	4,5	6,0	7,5	9,0	12,0	15,0
c_Y	0,187	0,165	0,164	0,131	0,118	0,101	0,0658	0,0393

Опыт 6

t	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y	0,172	0,169	0,154	0,138	0,124	0,113	0,0884	0,0563

Опыт 7

t	3,5	7	10,5	14	17,5	21	28,0	35,0
c_Y	0,189	0,168	0,171	0,148	0,144	0,125	0,103	0,0808

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 2. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{(CH_3)_3CCH_2Br} + \underset{Y}{LiCl} \rightarrow \underset{B}{(CH_3)_3CCH_2Cl} + \underset{Z}{LiBr}$$

(растворитель — ацетон) реализован следующий план экспериментов (80 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	70
$c_{A,0}$, моль/л	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	2,0	1,2
$c_{Y,0}$, моль/л	0,3	0,3	0,3	0,4	0,2	0,2	0‘8

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Z от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	12	24	36	48	60	72	96	120
c_Z, моль/л:								
опыт 1	0,0302	0,0570	0,0806	0,0980	0,124	0,134	0,171	0,193
опыт 2	0,0298	0,0538	0,0841	0,0998	0,125	0,135	0,167	0,192
опыт 3	0,0291	0,0541	0,0815	0,0972	0,120	0,128	0,168	0,189

Опыт 4

t	13	26	39	52	65	78	104	130
c_Z	0,0414	0,0820	0,109	0,138	0,165	0,193	0,241	0,253

Опыт 5

t	12	24	36	48	60	72	96	120
c_Z	0,0196	0,0385	0,0540	0,0701	0,0791	0,0944	0,108	0,131

Опыт 6

t	20	40	60	80	100	120	160	200
c_Z	0,0227	0,0410	0,0588	0,0715	0,0850	0,0959	0,116	0,135

Опыт 7

t	45	90	135	180	225	270	360	450
c_Z	0,0245	0,0404	0,0660	0,0784	0,0904	0,101	0,120	0,140

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 3. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{изо\text{-}C_3H_7CH\,(Ph)\,Cl} + \underset{Y}{(C_2H_5)_3N} \longrightarrow \underset{B}{изо\text{-}C_3H_7CH\,(Ph)\,\overset{+}{N}\,(C_2H_5)_3Cl^-}$$

(растворитель — метанол) реализован следующий план экспериментов:

№ опыта . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л . .	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
$c_{Y,0}$, моль/л . .	0,3	0,3	0,3	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0	1,0
T, °C	70	70	70	70	70	70	60	50	40

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	1,6	3,2	4,8	6,4	8,0	9,6	12,8	16,0
c_Y, моль/л:								
опыт 1 . . .	0,291	0,262	0,244	0,219	0,189	0,175	0,132	0,0928
опыт 2 . . .	0,273	0,255	0,249	0,216	0,206	0,176	0,128	0,101
опыт 3 . . .	0,284	0,253	0,256	0,208	0,193	0,170	0,123	0,0921

Опыт 4

t	7	14	21	28	35	42	56	70
c_Y	0,872	0,828	0,724	0,649	0,588	0,498	0,362	0,237

Опыт 5

t	17	32	51	68	85	102	136	170
c_Y	1,87	1,56	1,39	1,24	1,08	0,996	0,807	0,654

Опыт 6

t	20	40	60	80	100	120	160	200
c_Y	0,895	0,744	0,638	0,593	0,532	0,440	0,347	0,233

Опыт 7

t	37	74	111	148	185	222	296	370
c_Y	0,888	0,796	0,730	0,650	0,551	0,525	0,417	0,337

Опыт 8

t	90	180	270	360	450	540	720	900
c_Y	0,910	0,809	0,722	0,645	0,604	0,523	0,416	0,327

Опыт 9

t	240	480	720	960	1200	1440	1920	2400
c_Y	0,902	0,814	0,719	0,610	0,554	0,509	0,407	0,299

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Определить активационные параметры реакции. Предложить механизм.

Задача 4. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{CH_3Br} + \underset{Y}{KI} \longrightarrow \underset{B}{CH_3I} + \underset{Z}{KBr}$$

(растворитель — метанол) реализован следующий план экспериментов:

№ опыта . . .	1	2	3	4	5	6	7	8
$c_{A,0}$, моль/л . .	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	1,0
$c_{Y,0}$, моль/л . .	0,3	0,3	0,3	1,0	2,0	1,0	1,0	1,0
T, °C	50	50	50	50	50	50	40	20

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Z от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	1	2	3	4	5	6	8	10
c_Z, моль/л:								
опыт 1 . . .	0,0436	0,0768	0,105	0,136	0,153	0,172	0,204	0,230
опыт 2 . . .	0,0443	0,0796	0,112	0,137	0,152	0,176	0,203	0,224
опыт 3 . . .	0,0416	0,0774	0,114	0,135	0,185	0,177	0,197	0,243

Опыт 4

t	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8	10,4	13,0
c_Z	0,178	0,302	0,446	0,480	0,560	0,608	0,653	0,754

Опыт 5

t	1,8	3,6	5,4	7,2	9,0	10,8	14,4	18,0
c_Z	0,403	0,707	0,895	1,025	1,121	1,234	1,405	1,407

Опыт 6

t	2,6	5,2	7,8	10,4	13,0	15,6	20,8	26,0
c_Z	0,174	0,282	0,368	0,438	0,478	0,542	0,624	0,689

Опыт 7

t	5,5	11,0	16,5	22,0	27,5	33,0	44,0	55,0
c_Z	0,155	0,252	0,354	0,411	0,477	0,513	0,608	0,649

Опыт 8

t	40	80	120	160	200	240	320	400
c_Z	0,149	0,269	0,357	0,407	0,461	0,488	0,596	0,651

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Определить активационные параметры реакции. Предложить механизм.

Задача 5. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{C_2H_5Br} + \underset{Y}{LiI} \rightarrow \underset{B}{C_2H_5I} + \underset{Z}{LiBr}$$

(растворитель — ацетон) реализован следующий план экспериментов (30 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
$c_{A,0}$, моль/л	0,20	0,20	0,20	0,30	0,15	0,30	0,30
$c_{Y,0}$, моль/л	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	1,0

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Z от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	7	14	21	28	35	42
c_Z, моль/л:						
опыт 1	0,0241	0,0431	0,0602	0,0784	0,0894	0,101
опыт 2	0,0244	0,0446	0,0638	0,0789	0,0889	0,104
опыт 3	0,0229	0,0434	0,0651	0,0778	0,0966	0,104

Опыт 4

t	10	20	30	40	50	60	80	100
c_Z	0,0466	0,0893	0,119	0,148	0,175	0,188	0,216	0,234

Опыт 5

t	9	18	27	36	45	54	72	90
c_Z	0,0232	0,0399	0,0585	0,703	0,0837	0,0918	0,112	0,121

Опыт 6

t	5	10	15	20	25	30	40	50
c_Z	0,0369	0,0733	0,103	0,122	0,137	0,162	0,193	0,222

Опыт 7

t	14	28	42	56	70	84	112	140
c_Z	0,0344	0,0639	0,0915	0,113	0,126	0,151	0,178	0,202

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 6. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{PhSO_2OC_3H_7} + \underset{Y}{C_2H_5ONa} \rightarrow \underset{Z}{PhSO_2ONa} + \underset{B}{C_2H_5OC_3H_7}$$

(растворитель — этанол) реализован следующий план экспериментов (50 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
$c_{A,0}$, моль/л	0,2	0,2	0,2	0,15	0,3	0,3	0,3
$c_{Y,0}$, моль/л	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	1,0

В опытах получены следующие зависимости концентраций (в моль/л) Z от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	10	20	30	40	50	60	80	100
c_Z, моль/л:								
опыт 1	0,0247	0,0474	0,0671	0,0843	0,0932	0,113	0,135	0,152
опыт 2	0,0259	0,0464	0,0648	0,0843	0,0969	0,108	0,131	0,149
опыт 3	0,0263	0,0480	0,0687	0,0849	0,0954	0,111	0,130	0,145

Опыт 4

t	9	18	27	36	45	54	72	90
c_Z	0,0329	0,0652	0,0901	0,114	0,139	0,153	0,182	0,203

Опыт 5

t	7	14	21	28	35	49	56	70
c_Z	0,0136	0,0247	0,0389	0,0465	0,0587	0,0744	0,0795	0,0922

Опыт 6

t	10	20	30	40	50	60	80	100
c_Z	0,0387	0,0690	0,0954	0,127	0,153	0,164	0,202	0,201

Опыт 7

t	8	16	24	32	40	48	64	80
c_Z	0,0321	0,0567	0,0854	0,105	0,128	0,143	0,181	0,202

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 7. При исследовании кинетики реакции

N CH_3 $+CH_2O \rightarrow$ N CH_2CH_2OH

A Y B

в водном растворе и при катализе NaOH реализован следующий план экспериментов (50 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$c_{A,0}$, моль/л	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	2,0	1,0	4,0	4,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,4	0,4	0,4	0,2	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
$c_{кат}$, моль/л	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	3,5	7,0	10,5	14,0	17,5	21,0	28,0	35,0
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,369	0,344	0,319	0,288	0,264	0,232	0,173	0,122
опыт 2	0,376	0,332	0,317	0,285	0,256	0,227	0,173	0,121
опыт 3	0,372	0,346	0,321	0,287	0,261	0,231	0,169	0,119

Опыт 4

t	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y	0,178	0,165	0,148	0,132	0,116	0,0965	0,0688	0,0371

Опыт 5

t	5	10	15	20	25	30	40	50
c_Y	0,566	0,519	0,474	0,434	0,391	0,368	0,284	0,207

Опыт 6

t	5	10	15	20	25	30	40	50
c_Y	0,368	0,344	0,307	0,279	0,250	0,213	0,161	0,102

Опыт 7

t	7	14	21	28	35	42	56	70
c_Y	0,367	0,334	0,314	0,291	0,253	0,234	0,184	0,126

Опыт 8

t	15	30	45	60	75	90	120	150
c_Y	0,362	0,332	0,306	0,280	0,249	0,224	0,184	0,133

Опыт 9

t	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0	7,2	9,6	12
c_Y	0,369	0,342	0,310	0,283	0,251	0,222	0,170	0,110

Опыт 10

t	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y	0,367	0,326	0,306	0,268	0,241	0,198	0,140	0,0767

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 8. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{PhCOCl} + \underset{Y}{C_2H_4O} \xrightarrow{HOCH_2CH_2Cl(кат)} \underset{B}{PhCOOCH_2CH_2Cl}$$

в растворе хлорбензола и при катализе этиленхлоргидрином реализован следующий план экспериментов (100 °С):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3,0	5,0	5,0	5,0
$c_{Y,0}$, моль/л	2,0	2,0	2,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
$c_{кат}$, моль/л	0,1	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,1	0,2	0,3

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Y от времени:

Опыты 1—3

t, мин	12	24	36	48	60	72	96	120
c_Y, моль/л:								
опыт 1	1,795	1,519	1,406	1,228	1,086	0,957	0,753	0,604
опыт 2	1,769	1,556	1,413	1,240	1,084	0,977	0,774	0,595
опыт 3	1,776	1,541	1,409	1,231	1,090	0,965	0,768	0,591

Опыт 4

t	5	10	15	20	25	30	40	50
c_Y	0,909	0,801	0,701	0,620	0,559	0 467	0,328	0,206

Опыт 5

t	0,55	1,1	1,65	2,2	2,75	3,3	4,4	5,5
c_Y	0,455	0,403	0,365	0,330	0,300	0,247	0,173	0,096

Опыт 6

t	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8	10,4	13
c_Y	0,454	0,428	0,391	0,352	0,304	0,266	0,194	0,129

Опыт 7

t	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8	6,4	8
c_Y	0,461	0,422	0,390	0,329	0,302	0,262	0,179	0,107

Опыт 8

t	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,4	3,2	4
c_Y	0,450	0,429	0,367	0,342	0,302	0,262	0,181	0,109

Опыт 9

t	0,25	0,50	0,75	1,0	1,25	1,50	2,0	2,50
c_Y	0,437	0,422	0,386	0,339	0,311	0,272	0,202	0,133

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 9. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{C_4H_9OH} + \underset{Y}{CH_2{=}CHCN} \xrightarrow{C_4H_9ONa\ (кат)} \underset{B}{C_4H_9OCH_2CH_2CN}$$

в растворе *о*-дихлорбензола реализован следующий план экспериментов (30 °С):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	2,0	6,0	4,0	4,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,4	0,4	0,4	0,6	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4
$c_{кат}$, моль/л	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	7	14	21	28	35	42	56	70
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,337	0,290	0,250	0,210	0,184	0,155	0,112	0,848
опыт 2	0,344	0,280	0,249	0,209	0,179	0,152	0,112	0,844
опыт 3	0,341	0,285	0,253	0,211	0,181	0,153	0,115	0,846

Опыт 4

t	7	14	21	28	35	42	56	70
c_Y	0,510	0,439	0,377	0,308	0,272	0,225	0,170	0,128

Опыт 5

t	6,5	13	19,5	26	32,5	39	52	65
c_Y	0,677	0,588	0,529	0,466	0,387	0,334	0,254	0,202

Опыт 6

t	10	20	30	40	50	60	80	100
c_Y	0,353	0,319	0,279	0,256	0,224	0,207	0,160	0,129

Опыт 7

t	5	10	15	20	25	30	40	50
c_Y	0,335	0,286	0,236	0,200	0,169	0,138	0,101	0,070

Опыт 8

t	3,5	7,0	10,5	14,0	17,5	21,0	28,0	35
c_Y	0,335	0,293	0,251	0,213	0,177	0,150	0,109	0,083

Опыт 9

t	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y	0,345	0,305	0,261	0,236	0,198	0,174	0,135	0,102

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 10. При исследовании кинетики реакции

$$\underset{A}{(C_2H_5)_2NH} + \underset{Y}{CH_2{=}CHCN} \rightarrow \underset{B}{(C_2H_5)_2NCH_2CH_2CN}$$

в растворе хлорбензола реализован следующий план экспериментов (100 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8
$c_{A,0}$, моль/л	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	2,0	1,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,2	0,2	0,2

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) Y от времени:

Опыты 1—3

t, мин	1	2	3	4	5	6	8	10
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,178	0,150	0,138	0,120	0,105	0,0927	0,0727	0,0582
опыт 2	0,175	0,153	0,138	0,121	0,105	0,0946	0,0748	0,0574
опыт 3	0,170	0,152	0,133	0,118	0,104	0,0888	0,0727	0,0576

Опыт 4

t	1,2	2,4	3,6	4,8	6,0	7,2	9,6	12
c_Y	0,346	0,292	0,249	0,216	0,193	0,163	0,124	0,09

Опыт 5

t	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8	10,4	13
c_Y	0,509	0,439	0,378	0,311	0,277	0,232	0,179	0,13

Опыт 6

t	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y	0,166	0,154	0,132	0,111	0,0995	0,0853	0,0639	0,0509

Опыт 7

t	3,7	7,4	11,1	14,8	18,5	22,2	29,6	37,0
c_Y	0,176	0,159	0,138	0,127	0,110	0,102	0,0784	0,0628

Опыт 8

t	15	30	45	60	75	90	120	150
c_Y	0,176	0,154	0,142	0,129	0,112	0,104	0,0871	0,0689

Найти кинетическое уравнение и параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 11. Кинетику реакции

$$\underset{A}{C_6H_6} + \underset{Y}{Cl_2} \xrightarrow{FeCl_3\ (\text{кат})} \underset{B}{C_6H_5Cl} + \underset{Z}{HCl}$$

исследовали в барботажном периодическом реакторе при постоянной концентрации хлора. В качестве растворителя использовали трихлорбензол. Реализован следующий план экспериментов (40 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0	2,0	6,0	6,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,3	0,3	0,3	0,6	0,9	0,6	0,6	0,6	0,6
$c_{кат}$	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) B от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	12	24	36	48	60	72	96	120
c_B, моль/л:								
опыт 1	0,0225	0,0420	0,0650	0,0867	0,108	0,131	0,171	0,221
опыт 2	0,0214	0,0432	0,0655	0,0860	0,110	0,130	0,170	0,218
опыт 3	0,0218	0,0417	0,0652	0,0857	0,107	0,127	0,170	0,217

Опыт 4

t	13	26	39	52	65	78	104	130
c_B	0,045	0,0916	0,136	0,181	0,227	0,261	0,362	0,455

Опыт 5

t	12	24	36	48	60	72	95	120
c_B	0,065	0,127	0,187	0,249	0,319	0,371	0,491	0,622

Опыт 6

t	20	40	60	80	100	120	160	200
c_B	0,048	0,095	0,140	0,186	0,239	0,285	0,371	0,458

Опыт 7

t	43	86	129	172	215	258	344	430
c_B	0,0507	0,0995	0,152	0,190	0,245	0,281	0,362	0,450

Опыт 8

t	6	12	18	24	30	36	48	60
c_B	0,0424	0,0869	0,131	0,173	0,209	0,248	0,327	0,420

Опыт 9

t	4	8	12	16	20	24	32	40
c_B	0,0431	0,0862	0,132	0,165	0,213	0,254	0,324	0,407

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 12. Кинетику реакции

$$\underset{A}{PhCH_2Cl} + \underset{Y}{NaOH} \longrightarrow \underset{B}{PhCH_2OH} + \underset{Z}{NaCl}$$

изучали в двухфазной водно-органической среде в избытке A. Реализован следующий план экспериментов:

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c_Y, моль/л	0,4	0,4	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	0,8	0,8	0,8
T, °C	70	70	70	70	70	70	70	60	80	90

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) щелочи в водной фазе от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,352	0,317	0,300	0,264	0,224	0,196	0,136	0,0909
опыт 2	0,368	0,332	0,277	0,256	0,228	0,204	0,139	0,0895
опыт 3	0,379	0,318	0,294	0,261	0,228	0,201	0,142	0,0932

Опыт 4

t	2,7	5,4	8,1	10,8	13,5	16,2	21,6	27
c_Y	0,537	0,484	0,429	0,359	0,321	0,265	0,188	0,116

Опыт 5

t	3	6	9	12	15	18	24	30
c_Y	0,726	0,641	0,562	0,495	0,428	0,387	0,274	0,181

Опыт 6

t	3,4	6,8	10,2	13,6	17	20,4	27,2	34
c_Y	0,877	0,783	0,717	0,638	0,529	0,452	0,320	0,218

Опыт 7

t	3,8	7,2	10,8	14,4	18,0	21,6	28,8	36
c_Y	1,059	0,954	0,822	0,741	0,628	0,558	0,387	0,259

Опыт 8

t	6	12	18	24	30	36	48	60
c_Y	0,687	0,653	0,571	0,532	0,435	0,385	0,300	0,211

Опыт 9

t	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	7,8	10,4	13
c_Y	0,711	0,641	0,581	0,523	0,459	0,407	0,324	0,230

Опыт 10

t	0,7	1,4	2,1	2,8	3,5	4,2	5,6	7,0
c_Y	0,707	0,663	0,559	0,517	0,455	0,397	0,287	0,202

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Определить активационные параметры реакций, предложить их механизм.

Задача 13. Кинетику реакции

$$\underset{A}{C_{10}H_{21}SH} + \underset{Y}{C_2H_4O} \longrightarrow \underset{B}{C_{10}H_{21}SC_2H_4OH}$$

изучали в растворе *о*-дихлорбензола. Реализован следующий план экспериментов (120 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
c_A, моль/л	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	2,0	1,0
c_Y, моль/л	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,8	0,4	0,4	0,4	0,4
c_B, моль/л	0	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) оксида этилена Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	3	6	9	12	15	18	24	30
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,190	0,180	0,167	0,146	0,129	0,105	0,0632	0,0355
опыт 2	0,193	0,174	0,166	0,146	0,125	0,103	0,0633	0,0335
опыт 3	0,191	0,178	0,167	0,147	0,125	0,105	0,0651	0,0348

Опыт 4

t	1,8	3,6	5,4	7,2	9,0	10,8	14,4	18
c_Y	0,388	0,378	0,348	0,320	0,282	0,229	0,146	0,076

Опыт 5

t	1,4	2,8	4,2	5,6	7,0	8,4	11,2	14
c_Y	0,559	0,569	0,524	0,501	0,405	0,339	0,206	0,101

Опыт 6

t	1	2	3	4	5	6	8	10
c_Y	0,782	0,748	0,737	0,701	0,614	0,556	0,379	0,206

Опыт 7

t	1	2	3	4	5	6	8	10
c_Y	0,361	0,325	0,289	0,251	0,209	0,174	0,119	0,072

Опыт 8

t	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25
c_Y	0,393	0,378	0,340	0,334	0,304	0,252	0,167	0,089

Опыт 9

t	4	8	12	16	20	24	40
c_Y	0,390	0,393	0,377	0,345	0,318	0,273	0,102

Опыт 10

t	9	18	27	36	45	54	90
c_Y	0,405	0,396	0,379	0,352	0,348	0,316	0,136

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 14. Кинетику реакции

$$\underset{A}{PhNH_2} + \underset{Y}{PhNCO} \longrightarrow \underset{B}{PhNHCONHPh}$$

исследовали в растворе хлорбензола. Реализован следующий план экспериментов (40 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	2,0	1,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2
$c_{B,0}$, моль/л	0	0	0	0	0	0,1	0	0	0

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) фенилизоцианата Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	1	2	3	4	5	6	8	10
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,170	0,146	0,127	0,107	0,0936	0,0788	0,0567	0,0428
опыт 2	0,173	0,141	0,126	0,106	0,0908	0,0773	0,0568	0,0426
опыт 3	0,170	0,145	0,127	0,107	0,0907	0,0789	0,0584	0,0420

Опыт 4

t	1,1	2,2	3,3	4,4	5,5	6,6	8,8	11
c_Y	0,336	0,287	0,243	0,145	0,170	0,138	0,101	0,072

Опыт 5

t	0,8	1,6	2,4	3,2	4,0	4,8	6,4	8,0
c_Y	0,508	0,481	0,417	0,358	0,326	0,284	0,219	0,179

Опыт 6

t	1	2	3	4	5	6	8	10
c_Y	0,344	0,289	0,244	0,207	0,175	0,156	0,112	0,081

Опыт 7

t	1,3	2,6	3,9	5,2	6,5	9,1	11,7
c_Y	0,178	0,155	0,139	0,126	0,117	0,0911	0,0721

Опыт 8

t	2,8	5,6	8,4	11,2	14,0	19,6	25,2
c_Y	0,179	0,161	0,148	0,125	0,116	0,0958	0,0740

Опыт 9

t	13	26	39	52	65	91	117
c_Y	0,177	0,155	0,130	0,122	0,109	0,0816	0,066

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 15. Кинетику реакции

$$\underset{A}{PhOH} + \underset{Y}{C_2H_4O} \xrightarrow{PhONa\ (кат)} \underset{B}{PhOC_2H_4OH}$$

исследовали в растворе хлорбензола при катализе фенолятом натрия. Реализован следующий план экспериментов (70 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$c_{A,0}$, моль/л	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0	2,0	2,0	2,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,8	0,2	0,2	0,2	0,2
$c_{кат}$, моль/л	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) оксида этилена Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	3	6	9	12	15	18	24	30
c_Y, моль/л:								
опыт 1	0,174	0,149	0,119	0,107	0,0929	0,0822	0,0576	0,428
опыт 2	0,179	0,143	0,130	0,109	0,0931	0,0809	0,0586	0,0446
опыт 3	0,170	0,148	0,128	0,108	0,0951	0,0803	0,0581	0,0440

Опыт 4

t	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
c_Y	0,351	0,307	0,277	0,242	0,210	0,188	0,147	0,112

Опыт 5

t	2	4	6	8	10	12	16	20
c_Y	0,524	0,483	0,433	0,392	0,355	0,309	0,265	0,219

Опыт 6

t	2,2	4,4	6,6	8,8	11,0	13,2	17,6	22,0
c_Y	0,704	0,633	0,588	0,534	0,456	0,404	0,322	0,267

Опыт 7

t	5	10	15	20	25	30	35	50
c_Y	0,168	0,138	0,118	0,101	0,0882	0,0712	0,0614	0,0435

Опыт 8

t	7	14	21	28	35	42	56	70
c_Y	0,169	0,159	0,138	0,128	0,105	0,094	0,077	0,061

Опыт 9

t	5	10	15	20	25	30	40	50
c_Y	0,167	0,143	0,119	0,103	0,084	0,071	0,052	0,036

Опыт 10

t	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
c_Y	0,176	0,156	0,140	0,116	0,106	0,093	0,069	0,054

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 16. Кинетику реакции

$$\underset{A}{PhNHCONHPh} + \underset{Y}{(изо\text{-}C_4H_9)_2NH} \rightarrow \underset{B}{PhNHCON(изо\text{-}C_4H_9)_2} + \underset{Z}{PhNH_2}$$

исследовали в растворе хлорбензола. Реализован следующий план экспериментов (110 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,0	2,0	1,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,02	0,02	0,02	0,04	0,06	0,08	0,04	0,04	0,04

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) изобутиламина Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	4	8	12	16	20	24	32	40
$c_Y \cdot 10^2$, моль/л:								
опыт 1	1,87	1,68	1,47	1,34	1,18	1,02	0,728	0,463
опыт 2	1,89	1,66	1,55	1,34	1,19	1,096	0,769	0,461
опыт 3	1,93	1,62	1,48	1,31	1,16	1,970	0,724	0,463

Опыт 4

t	7	14	21	28	35	42	56	70
$c_Y \cdot 10^2$	3,56	3,20	2,89	2,49	2,15	1,85	1,26	0,0783

Опыт 5

t	9	18	27	36	45	54	72	90
$c_Y \cdot 10^2$	5,39	4,66	4,29	3,62	3,34	2,77	1,90	1,12

Опыт 6

t	8,8	17,6	26,4	35,2	44,0	52,8	70,4	88,0
$c_Y \cdot 10^2$	7,40	6,56	5,98	5,28	4,78	4,26	3,20	2,32

Опыт 7

t	6	12	18	24	30	36	48	60
$c_Y \cdot 10^2$	3,76	3,37	3,01	2,66	2,44	2,17	1,59	1,15

Опыт 8

t	6,5	13	19,5	26	32,5	39	52	65
$c_Y \cdot 10^2$	3,54	3,19	2,89	2,62	2,39	2,06	1,42	0,973

Опыт 9

t	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70
$c_Y \cdot 10^2$	3,60	3,29	2,84	2,48	2,18	1,91	1,61	1,33	1,04	0,782

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 17. Кинетику реакции

$$\underset{A}{CH_3CH(OH)CH_2Cl} + \underset{Y}{NaOH} \longrightarrow \underset{B}{CH_3\overset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}} + \underset{Z}{NaCl} + H_2O$$

исследовали в водном растворе по накоплению оксида пропилена. Реализован следующий план эксперимента (50 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
$c_{A,0}$, моль/л	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	0,8	0,6
$c_{Y,0}$, моль/л	0,05	0,05	0,05	0,1	0,15	0,05	0,05

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) оксида пропилена B от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	40	80	120	160	200	240	320	400
$c_B \cdot 10^2$, моль/л:								
опыт 1	5,69	10,6	15,1	18,6	22,4	25,5	30,8	34,9
опыт 2	5,73	10,7	15,1	19,0	22,5	25,5	31,1	34,7
опыт 3	5,64	10,7	15,0	19,3	22,5	25,4	31,0	34,9

Опыт 4

t	50	100	150	200	250	300	400	500
$c_B \cdot 10^2$	1,42	2,59	3,67	4,52	5,33	5,94	6,94	7,71

Опыт 5

t	50	100	150	200	250	300	400	500
$c_B \cdot 10^2$	2,07	3,89	5,43	6,79	7,98	8,96	10,3	11,6

Опыт 6

t	40	80	120	160	200	240	320	400
$c_B \cdot 10^2$	5,37	9,98	14,4	18,1	21,6	23,6	29,3	33,1

Опыт 7

t	50	100	150	200	250	300	400	500
$c_B \cdot 10^2$	5,87	10,9	15,6	19,7	22,9	26,2	31,4	35,5

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 18. Кинетику реакции

$$\underset{A}{PhCH(OOH)CH_3} + \underset{Y}{C_6H_{10}} \xrightarrow{L_2MoO_2(\text{кат})} \underset{B}{C_6H_{10}O} + \underset{Z}{PhCH(OH)CH_3}$$

исследовали в растворе циклогексана при катализе гликолятом молибденила ($L = HOCH_2CH_2O^-$) по расходованию гидропероксида. Реализован следующий план экспериментов (70 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	0,6	0,6	0,6	0,4	0,2	0,2	0,2	0,4	0,4
$c_{Y,0}$, моль/л	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,5	2,0	5,0	5,0
$c_{кат} \cdot 10^3$, моль/л	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	8,0	10,0

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) гидропероксида A от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	5	10	15	20	25	30	40	50
c_A, моль/л:								
опыт 1	0,479	0,403	0,330	0,285	0,237	0,206	0,149	0,111
опыт 2	0,483	0,400	0,337	0,282	0,240	0,205	0,151	0,112
опыт 3	0,481	0,400	0,335	0,287	0,241	0,204	0,152	0,111

Опыт 4

t	3,8	7,6	11,4	15,2	19,0	22,8	30,4	38,0
c_A	0,325	0,267	0,223	0,184	0,158	0,134	0,097	0,071

Опыт 5

t	2,6	5,2	7,8	10,4	13,0	15,6	20,8	26,0
c_A	0,162	0,136	0,114	0,095	0,081	0,068	0,048	0,035

Опыт 6

t	3	6	9	12	15	18	24	30
c_A	0,173	0,146	0,128	0,110	0,096	0,080	0,063	0,048

Опыт 7

t	4,4	8,8	13,2	17,6	22,0	26,4	35,2	44,0
c_A	0,174	0,151	0,135	0,121	0,107	0,096	0,076	0,061

Опыт 8

t	2,2	4,4	6,6	8,8	11,0	13,2	17,6	22,0
c_A	0,328	0,277	0,239	0,201	0,170	0,143	0,109	0,081

Опыт 9

t	2	4	6	8	10	12	16	20
c_A	0,322	0,262	0,218	0,184	0,154	0,130	0,0923	0,0666

Опыт 10

t	3,5	7	10,5	14	17,5	21	28	35
c_A	0,352	0,308	0,275	0,237	0,216	0,190	0,153	0,124

Опыт 11

t	4,3	8,6	12,9	17,2	21,5	25,8	34,4	43,0
c_A	0,351	0,310	0,273	0,245	0,223	0,198	0,161	0,128

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

5.2. РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНЫЕ РЕАКЦИИ В РАСТВОРАХ

Задача 19. Кинетику реакции фотохимического хлорирования тетрахлорэтилена

$$\underset{A}{Cl_2C{=}CCl_2} + \underset{Y}{Cl_2} \xrightarrow{h\nu} \underset{B}{CCl_3CCl_3}$$

исследовали в растворе тетрахлорида углерода при постоянной концентрации хлора в ходе кинетического эксперимента и при фиксированной интенсивности излучения I_0 и малой степени его поглощения реакционной массой. Реализован следующий план опытов (20 °С):

№ опыта . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	0
$c_{A,0}$, моль/л . .	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	3,5	2,9
$c_{Y,0}$, моль/л . .	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4
I_0, Э/(л·мин)* .	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	2,0	6,0	4,0	4,0

* 1 эйнштейн=6,022035·10^{23} квантов монохроматического излучения.

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) гексахлорэтана B от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	14	28	42	56	70	84	112	140
$c_B\cdot10^2$, моль/л:								
опыт 1 . . .	1,52	2,92	4,58	6,03	7,53	8,99	12,0	15,4
опыт 2 . . .	1,50	2,99	4,60	6,09	7,51	9,18	12,4	15,2
опыт 3 . . .	1,45	2,98	4,44	5,93	7,45	8,61	12,1	15,3

Опыт 4

t	9	18	27	36	45	54	72	90
$c_B\cdot10^2$	2,74	5,55	8,37	10,6	13,7	15,9	21,6	27,1

Опыт 5

t	8	16	24	32	40	48	64	80
$c_B\cdot10^2$	4,53	8,97	13,3	17,8	22,0	27,5	36,3	45,3

Опыт 6

t	14	28	42	56	70	84	112	140
$c_B\cdot10^2$	3,00	5,88	8,90	12,1	15,7	17,9	24,3	29,4

Опыт 7

t	8	16	24	32	40	48	64	80
$c_B\cdot10^2$	2,84	6,01	8,81	12,3	14,3	17,3	24,1	30,2

Опыт 8

t	10	20	30	40	50	60	80	100
$c_B\cdot10^2$	3,02	5,93	9,13	12,3	14,8	18,4	24,9	29,8

Опыт 9

t	10	20	30	40	50	60	80	100
$c_B\cdot10^2$	3,02	6,14	9,08	12,5	15,0	18,1	24,6	30,4

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 20. Кинетику реакции

$$\underset{A}{C_6H_{13}CH{=}CH_2} + \underset{Y}{CH_3C(O)H} \xrightarrow{In} \underset{B}{CH_3C(O)CH_2CH_2C_6H_{13}}$$

исследовали в растворе *н*-гептана при использовании в качестве инициатора In азобисизобутиронитрила под давлением 0,3 МПа. Реализован следующий план экспериментов (80 °С):

№ опыта . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л . .	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0	2,0	4,0	6,0
$c_{Y,0}$, моль/л . .	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4
$c_{In,0}$, моль/л . .	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) ацетальдегида Y от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	11	22	33	44	55	66	88	110
c_Y, моль/л:								
опыт 1 . . .	0,180	0,163	0,148	0,129	0,117	0,101	0,0737	0,0535
опыт 2 . . .	0,183	0,158	0,147	0,129	0,114	0,0989	0,0736	0,0532
опыт 3 . . .	0,181	0,161	0,148	0,130	0,111	0,101	0,0759	0,0524

Опыт 4

t	15	30	45	60	75	90	120	150
c_Y	0,366	0,326	0,288	0,258	0,237	0,203	0,154	0,114

Опыт 5

t	18,5	37,0	55,5	74,0	92,5	110	149	185
c_Y	0,545	0,448	0,419	0,383	0,350	0,298	0,229	0,167

Опыт 6

t	20	40	60	80	100	120	160	200
c_Y	0,354	0,319	0,295	0,265	0,221	0,191	0,139	0,0993

Опыт 7

t	24	48	72	96	120	144	192	240
c_Y	0,365	0,330	0,311	0,266	0,250	0,218	0,169	0,132

Опыт 8

t	10	20	30	40	50	60	80	100
c_Y	0,362	0,323	0,300	0,274	0,236	0,217	0,171	0,122

Опыт 9

t	10	20	30	40	50	60	80	100
c_Y	0,352	0,322	0,285	0,249	0,209	0,178	0,125	0,0849

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 21. Кинетику реакции

$$\underset{A}{ClCH_2CH_2Cl} + \underset{Y}{Cl_2} \xrightarrow{In} \underset{B}{Cl_2CHCH_2Cl} + \underset{Z}{HCl}$$

исследовали в растворе тетрахлорида углерода по накоплению HCl(Z). В качестве инициатора In использовали азобисизобутиронитрил. Реализован следующий план экспериментов (70 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	5,0	2,0	5,0	5,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
$c_{In,0}$, моль/л	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,07	0,10

Получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) HCl(Z) от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	4	8	12	16	20	24	32	40
$c_Z \cdot 10^2$, моль/л:								
опыт 1	0,738	1,46	2,17	2,91	3,65	4,48	5,95	7,32
опыт 2	0,738	1,47	2,13	2,94	3,54	4,47	5,95	7,22
опыт 3	0,721	1,48	2,17	2,89	3,69	4,36	5,88	7,39

Опыт 4

t	9	18	27	36	45	54	72	90
$c_Z \cdot 10^2$	0,721	1,47	2,17	2,89	8,33	9,56	13,7	16,1

Опыт 5

t	12	24	36	48	60	72	96	120
$c_Z \cdot 10^2$	2,18	4,31	6,42	8,68	10,7	13,3	16,9	21,8

Опыт 6

t	20	40	60	80	100	120	160	200
$c_Z \cdot 10^2$	2,30	4,47	6,98	8,95	11,9	13,8	18,2	21,8

Опыт 7

t	50	100	150	200	250	300	400	500
$c_Z \cdot 10^2$	2,24	4,49	6,56	8,92	11,1	13,4	17,9	21,3

Опыт 8

t	14	28	42	56	70	84	112	140
$c_Z \cdot 10^2$	2,19	4,13	6,47	8,69	10,4	12,4	16,7	21,5

Опыт 9

t	12	24	36	48	60	72	96	120
$c_Z \cdot 10^2$	2,20	4,27	6,39	8,31	10,5	13,0	17,3	21,1

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 22. Кинетику реакции фотохимического хлорирования *н*-гептана

$$\underset{A}{C_7H_{16}} + \underset{Y}{Cl_2} \xrightarrow{h\nu} \underset{B}{C_7H_{15}Cl} + \underset{Z}{HCl}$$

исследовали в растворе тетрахлорида углерода по накоплению хлороводорода и при малой степени поглощения излучения реакционной массой (интенсивность излучения I_0). Реализован следующий план кинетических экспериментов (20 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0	2,0	4,0	4,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	0,2
I_0, Э/(л·мин)*	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,6

* 1 эйнштейн=6,022035·10²³ квантов монохроматического излучения.

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) HCl(Z) от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	4	8	12	16	20	24	32	40
$c_Z \cdot 10^2$, моль/л:								
опыт 1	0,752	1,49	2,22	2,97	3,72	4,58	6,08	7,49
опыт 2	0,752	1,50	2,17	3,00	3,61	4,56	6,08	7,39
опыт 3	0,735	1,51	2,21	2,95	3,77	4,46	6,01	7,56

Опыт 4

t	3	6	9	12	15	18	24	30
$c_Z \cdot 10^2$	1,64	3,18	4,94	6,38	8,04	9,23	13,2	15,7

Опыт 5

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_Z \cdot 10^2$	2,05	3,80	5,79	7,65	9,59	11,0	15,2	19,3

Опыт 6

t	3	6	9	12	15	18	24	30
$c_Z \cdot 10^2$	1,57	3,15	4,81	6,28	7,81	9,39	12,4	16,0

Опыт 7

t	3	6	9	12	15	18	24	30
$c_Z \cdot 10^2$	1,59	3,11	4,86	6,25	8,30	9,68	12,8	15,4

Опыт 8

t	4	8	12	16	20	24	32	40
$c_Z \cdot 10^2$	1,47	2,95	4,35	5,94	7,45	9,04	12,2	14,7

Опыт 9

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_Z \cdot 10^2$	1,32	2,59	3,94	5,19	6,60	7,99	10,5	13,1

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 23. Кинетику реакции хлорирования *н*-гептана

$$\underset{A}{C_7H_{16}} + \underset{Y}{Cl_2} \xrightarrow{In} \underset{B}{C_7H_{15}Cl} + \underset{Z}{HCl}$$

исследовали в растворе тетрахлорида углерода по накоплению хлороводорода. В качестве инициатора In использовали азобисизобутиронитрил. Реализован следующий план кинетических экспериментов (70 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0	2,0	6,0	6,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4
$c_{In,0}$, моль/л	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,15

В опытах получены следующие зависимости концентрации (в моль/л) HCl(Z) от времени (в мин):

Опыты 1—3

t, мин	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_Z \cdot 10^2$, моль/л:								
опыт 1	1,66	3,28	4,89	6,54	8,22	10,1	13,4	16,5
опыт 2	1,65	3,33	4,79	6,63	7,98	10,0	13,4	16,3
опыт 3	1,66	3,33	4,88	6,52	8,31	9,84	13,3	16,7

Опыт 4

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_Z \cdot 10^2$	3,48	6,45	9,84	12,9	16,3	18,7	25,9	32,8

Опыт 5

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_Z \cdot 10^2$	4,90	9,84	15,0	19,6	24,4	29,3	38,6	50,0

Опыт 6

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_Z \cdot 10^2$	3,32	6,46	10,1	13,0	17,3	20,2	26,6	32,1

Опыт 7

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_Z \cdot 10^2$	3,42	6,54	10,2	13,1	16,8	19,8	26,5	32,6

Опыт 8

t	9	18	27	36	45	54	72	90
$c_Z \cdot 10^2$	3,03	5,95	9,06	11,9	15,2	18,3	24,1	30,0

Опыт 9

t	6	12	18	24	30	36	48	60
$c_Z \cdot 10^2$	3,06	5,93	8,61	11,8	14,6	17,8	24,1	29,5

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

Задача 24. Кинетику реакции

$$\underset{Y}{H_2S} + \underset{A}{C_6H_{13}CH{=}CH_2} \xrightarrow{In} \underset{B}{C_6H_{13}CH_2CH_2SH}$$

исследовали в растворе *н*-гептана по накоплению меркаптана. В качестве инициатора In использовали азобисизобутиронитрил. Реализован следующий план кинетических экспериментов (70 °C):

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c_{A,0}$, моль/л	6,0	6,0	6,0	6,0	6,0	4,0	2,0	6,0	6,0
$c_{Y,0}$, моль/л	0,2	0,2	0,2	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,4
$c_{In,0}$, моль/л	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,15

В опытах получены следующие зависимости концентраций (в моль/л) меркаптана B от времени (в мин):

Опыты 1—3

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_B \cdot 10^2$	1,78	3,29	5,02	6,62	8,29	9,51	13,1	16,6

Опыт 4

t	3,6	7,2	10,8	14,4	18,0	21,6	28,8	36
$c_B \cdot 10^2$	2,94	6,13	9,34	11,9	15,5	18,3	22,3	29,4

Опыт 5

t	5	10	15	20	25	30	40	50
$c_B \cdot 10^2$	4,29	8,40	12,8	16,7	21,2	25,6	33,4	41,3

Опыт 6

t	5	10	15	20	25	30	40	50
$c_B \cdot 10^2$	2,90	5,47	8,56	11,5	13,7	16,4	21,9	28,1

Опыт 7

t	12	24	36	48	60	72	96	120
$c_B \cdot 10^2$	3,27	6,73	10,1	13,0	16,3	18,6	25,6	31,1

Опыт 8

t	2,5	5	7,5	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
$c_B \cdot 10^2$	2,94	6,08	8,94	11,7	14,7	18,2	23,4	28,6

Опыт 9

t	2	4	6	8	10	12	16	20
$c_B \cdot 10^2$	2,94	5,74	8,61	11,4	13,9	17,0	23,0	29,2

Найти кинетическое уравнение и его параметры, адекватно описывающие экспериментальные кинетические зависимости. Предложить механизм реакции.

5.3. ГАЗОФАЗНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРОТОЧНЫХ РЕАКТОРАХ

Задача 25. Кинетику реакции

$$\underset{A}{C_6H_5CH(CH_3)_2} \rightarrow \underset{B}{C_6H_6} + \underset{Z}{C_3H_6}$$

исследовали в реакторе полного вытеснения на катализаторе $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ при 450 °С. Масса катализатора 20 г, атмосферное давление. В проведенной серии опытов при различных значениях исходного мольного потока А ($F_{A,0}$) получены следующие значения конверсии X_A:

$F_{A,0} \cdot 10^3$, моль/с	0,5	0,5	0,5	0,4	0,3	0,07	0,09	0,22
X_A	0,258	0,256	0,237	0,284	0,378	0,786	0,716	0,457

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

Задача 26. Кинетику реакции

$$\underset{A}{ClCH_2CH_2Cl} \rightarrow \underset{B}{CH_2{=}CHCl} + \underset{Z}{HCl}$$

исследовали в полом трубчатом реакторе идеального вытеснения объемом 50 мл при 500 °С и атмосферном давлении. В проведенной серии опытов при различных значениях исходного мольного потока $A(F_{A,0})$ получены следующие значения конверсии X_A:

$F_{A,0}$, моль/с	0,5	0,5	0,5	0,3	0,2	0,6	0,85	1,30
X_A	0,487	0,471	0,479	0,635	0,758	0,409	0,320	0,235

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

Задача 27. Кинетику реакции

$$\underset{A}{CH_3Cl} + \underset{Y}{Cl_2} \rightarrow \underset{B}{CCl_4} + \underset{Z}{HCl}$$

исследовали в полом трубчатом реакторе идеального вытеснения объемом 100 мл при 400 °С и атмосферном давлении. В проведенной серии опытов при различных значениях исходных мольных потоков А и Y получены следующие значения конверссии X_A:

$F_{A,0}$, моль/с	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
$F_{Y,0}$, моль/с	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
X_A	0,621	0,611	0,611	0,440	0,311	0,272	0,244

$F_{A,0}$, моль/с	0,08	0,055	0,1	0,2	0,08	0,07	0,3
$F_{Y,0}$, моль/с	0,08	0,055	0,2	0,4	0,16	0,14	0,6
X_A	0,674	0,730	0,669	0,454	0,7314	0,739	0,332

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

Задача 28. Кинетику реакции гидратации ацетилена

$$\underset{A}{C_2H_2} + \underset{Y}{H_2O} \rightarrow \underset{B}{CH_3CHO}$$

исследовали в реакторе идеального вытеснения с использованием в качестве катализатора фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2$ при 380 °С и атмосферном давлении. Масса катализатора, загруженного в реактор, составляла 20 г. При различных скоростях подачи исходных реагентов получены следующие значения конверсий X_A:

$F_{A,0} \cdot 10^3$, моль/с	0,5	0,5	0,5	0,3	0,15	0,12	0,36
$F_{Y,0} \cdot 10^3$, моль/с	0,5	0,5	0,5	0,3	0,15	0,12	0,36
X_A	0,230	0,240	0,224	0,368	0,640	0,672	0,314

$F_{A,0} \cdot 10^3$, моль/с	0,1	0,08	0,06	0,04	0,03	0,05
$F_{Y,0} \cdot 10^3$, моль/с	0,5	0,4	0,3	0,2	0,15	0,25
X_A	0,345	0,417	0,518	0,651	0,759	0,590

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

Задача 29. Кинетику реакции дегидрирования

$$\underset{A}{изо\text{-}C_3H_7OH} \rightarrow \underset{B}{(CH_3)_2CO} + \underset{Z}{H_2}$$

исследовали в проточно-циркуляционном реакторе полного смешения на металлическом медном катализаторе (35 г) при 210 °С и атмосферном давлении. При различных скоростях подачи $F_{A,0}$ исходного изопропанола, а также продуктов реакции получены следующие значения конверсий X_A:

$F_{A,0} \cdot 10^2$, моль/с	0,1	0,1	0,1	0,3	0,08	0,05
$F_{B,0} \cdot 10^2$, моль/с	0	0	0	0	0	0
$F_{Z,0} \cdot 10^2$ моль/с	0	0	0	0	0	0
X_A	0,383	0,396	0,368	0,214	0,440	0,540

$F_{A,0} \cdot 10^2$, моль/с	0,03	0,016	0,01	0,008	0,005	0,01
$F_{B,0} \cdot 10^2$, моль/с	0	0	0,01	0,01	0,005	0,003
$F_{Z,0} \cdot 10^2$ моль/с	0	0	0,01	0,02	0,01	0,003
X_A	0,613	0,758	0,696	0,624	0,337	0,788

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

Задача 30. Кинетику дегидрирования изопропилбензола

$$\underset{A}{PhCH(CH_3)_2} \rightarrow \underset{B}{PhC(CH_3){=}CH_2} + \underset{Z}{H_2}$$

исследовали в проточно-циркуляционном реакторе полного смешения на катализаторе $Fe_2O_3 \cdot Cr_2O_3 \cdot K_2O$ (20 г) при 600 °С и атмосферном давлении. При различных скоростях подачи $F_{A,0}$ исходного изопропилбензола и продуктов реакции получены следующие значения конверсии X_A:

$F_{A,0} \cdot 10^2$, моль/с	0,1	0,1	0,1	0,3	0,5	0,8
$F_{B,0} \cdot 10^2$, моль/с	0	0	0	0	0	0
$F_{Z,0} \cdot 10^2$ моль/с	0	0	0	0	0	0
X_A	0,771	0,797	0,796	0,582	0,512	0,434

$F_{A,0}\cdot 10^2$, моль/с	3,0	0,65	0,1	0,3	0,4	0,1
$F_{B,0}\cdot 10^2$, моль/с	0	0	0,01	0,01	0,1	0,07
$F_{Z,0}\cdot 10^2$ моль/с	0	0	0,01	0,08	0,008	0,5
X_A	0,243	0,472	0,775	0,594	0,491	0,353

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

Задача 31. Кинетику реакции гидрогенолиза этилбензола

$$\underset{A}{C_6H_5C_2H_5} + \underset{Y}{H_2} \rightarrow \underset{B}{C_6H_6} + \underset{Z}{C_2H_6}$$

исследовали в проточно-циркуляционном реакторе полного смешения на катализаторе $Ni/Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (20 г) при 450 °С и атмосферном давлении. При различных скоростях подачи F исходных реагентов и продуктов реакции получены следующие значения конверсии X_A:

$F_{A,0}\cdot 10^2$, моль/с	0,1	0,1	0,1	0,05	0,07	0,01	0,01
$F_{Y,0}\cdot 10^2$, моль/с	0,1	0,1	0,1	0,05	0,07	0,01	0,05
$F_{B,0}\cdot 10^2$, моль/с	0	0	0	0	0	0	0
X_A	0,241	0,245	0,257	0,418	0,330	0,747	0,584

$F_{A,0}\cdot 10^2$, моль/с	0,02	0,05	0,008	0,01	0,03	0,01	0,03
$F_{Y,0}\cdot 10^2$, моль/с	0,1	0,25	0,04	0,01	0,03	0,05	0,15
$F_{B,0}\cdot 10^2$, моль/с	0	0	0	0,01	0,01	0,008	0,01
X_A	0,390	0,219	0,650	0,642	0,493	0,546	0,321

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

Задача 32. Кинетику реакции дегидрирования циклогексана

$$\underset{A}{C_6H_{12}} \rightarrow \underset{B}{C_6H_6} + \underset{Z}{3H_2}$$

исследовали в проточно-циркуляционном реакторе полного смешения на катализаторе KF (25 г) при 520 °С и атмосферном давлении. При различных скоростях подачи исходного циклогексана $F_{A,0}$ получены следующие значения конверсий X_A:

$F_{A,0}\cdot 10^2$, моль/с	0,1	0,1	0,1	0,3	0,2	0,05	0,02	0,03
X_A	0,456	0,464	0,454	0,268	0,331	0,575	0,747	0,665

Найти кинетическое уравнение и его параметры.

5.4. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ В ПЕРИОДИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

Задача 33. Исходный реагент А превращается в продукты реакции В и Z. Получены следующие зависимости концентраций (в моль/л) А, В и Z от времени (в мин):

Опыт 1

t	0	3,5	7,0	10,5	14,0	17,5	21,0	28,0	35
c_A	0,5	0,443	0,412	0,363	0,332	0,303	0,265	0,204	0,169
c_B	0	0,034	0,064	0,093	0,112	0,137	0,159	0,188	0,217
c_Z	0	0,016	0,030	0,043	0,055	0,069	0,076	0,097	0,106

Опыт 2

t	0	3,5	7,0	10,5	14,0	17,5	21,0	28,0	35
c_A	0,5	0,463	0,417	0,357	0,320	0,297	0,267	0,210	0,171
c_B	0	0,033	0,062	0,089	0,114	0,114	0,157	0,184	0,217
c_Z	0	0,016	0,030	0,044	0,058	0,069	0,079	0,095	0,110

Опыт 3

t	0	3,5	7,0	10,5	14,0	17,5	21,0	28,0	35
c_A	0,5	0,446	0,399	0,366	0,336	0,295	0,264	0,217	0,179
c_B	0	0,034	0,064	0,086	0,112	0,129	0,156	0,191	0,216
c_Z	0	0,017	0,032	0,045	0,058	0,067	0,076	0,095	0,111

Опыт 4

t	0	5	10	15	20	25	30	40	50
c_A	1,0	0,846	0,771	0,647	0,547	0,465	0,399	0,299	0,223
c_B	0	0,092	0,169	0,243	0,296	0,353	0,399	0,469	0,493
c_Z	0	0,047	0,083	0,121	0,146	0,177	0,201	0,232	0,264

Установить схему превращений, найти кинетическую модель процесса и определить ее параметры.

Задача 34. Исходный реагент А превращается в продукты реакции В и Z. Получены следующие зависимости концентраций (в моль/л) А, В и Z от времени (в мин):

Опыт 1

t	0	11	22	33	44	55	66	88	110
c_A	0,5	0,459	0,397	0,367	0,322	0,292	0,258	0,211	0,167
c_B	0	0,049	0,089	0,119	0,146	0,159	0,172	0,182	0,182
c_Z	0	0,002	0,010	0,022	0,037	0,052	0,068	0,108	0,152

Опыт 2

t	0	11	22	33	44	55	66	88	110
c_A	0,5	0,446	0,389	0,354	0,317	0,287	0,262	0,205	0,162
c_B	0	0,049	0,090	0,120	0,141	0,159	0,174	0,186	0,177
c_Z	0	0,002	0,010	0,021	0,036	0,052	0,069	0,113	0,152

Опыт 3

t	0	11	22	33	44	55	66	88	110
c_A	0,5	0,440	0,418	0,365	0,321	0,284	0,254	0,207	0,167
c_B	0	0,048	0,085	0,119	0,139	0,159	0,171	0,183	0,173
c_Z	0	0,002	0,010	0,022	0,035	0,053	0,072	0,111	0,155

Опыт 4

t	0	13	26	39	52	65	78	104	130
c_A	1,0	0,860	0,764	0,685	0,588	0,521	0,450	0,344	0,273
c_B	0	0,115	0,195	0,273	0,331	0,331	0,351	0,359	0,354
c_Z	0	0,0078	0,0281	0,0575	0,0969	0,140	0,187	0,276	0,384

Установить схему превращений, найти кинетическую модель процесса и определить ее параметры.

Задача 35. Исходные реагенты А и Y превращаются в продукты реакции В и Z. Получены следующие зависимости концентраций (в моль/л) А, Y и В от времени (в мин):

Опыт 1

t	0	16	32	48	64	80	96	128	160
c_A	0,5	0,427	0,360	0,321	0,284	0,256	0,234	0,189	0,156
c_Y	1,0	0,928	0,867	0,779	0,746	0,709	0,638	0,569	0,509
c_B	0	0,066	0,113	0,141	0,158	0,171	0,182	0,188	0,178

Опыт 2

t	0	16	32	48	64	80	96	128	160
c_A	0,5	0,421	0,387	0,331	0,288	0,253	0,228	0,190	0,162
c_Y	1,0	0,946	0,859	0,761	0,761	0,681	0,632	0,554	0,516
c_B	0	0,653	0,107	0,140	0,155	0,171	0,179	0,184	0,173

Опыт 3

t	0	16	32	48	64	80	96	128	160
c_A	0,5	0,419	0,368	0,330	0,284	0,257	0,227	0,186	0,161
c_Y	1,0	0,931	0,866	0,798	0,741	0,688	0,636	0,559	0,491
c_B	0	0,0667	0,107	0,144	0,170	0,166	0,175	0,180	0,182

Опыт 4

t	0	15	30	45	60	75	90	120	150
c_A	1	0,938	0,876	0,823	0,788	0,764	0,766	0,717	0,659
c_B	0,5	0,420	0,358	0,312	0,282	0,239	0,204	0,153	0,116
c_Z	0	0,064	0,113	0,148	0,179	0,201	0,218	0,247	0,274

Установить схему превращений, найти кинетическую модель процесса и определить ее параметры.

Задача 36. Исходный реагент A превращается в продукты реакции B и Z. Получены следующие зависимости концентраций (в моль/л) A, B и Z от времени (в мин):

Опыт 1

t	0	4	8	12	16	20	24	32	40
c_A	0,5	0,416	0,356	0,306	0,260	0,236	0,219	0,175	0,148
c_B	0	0,041	0,068	0,089	0,108	0,117	0,128	0,141	0,153
c_Z	0	0,007	0,013	0,018	0,023	0,027	0,030	0,037	0,041

Опыт 2

t	0	4	8	12	16	20	24	32	40
c_A	0,5	0,405	0,354	0,300	0,268	0,242	0,216	0,168	0,146
c_B	0	0,042	0,070	0,092	0,102	0,118	0,130	0,141	0,153
c_Z	0	0,007	0,013	0,018	0,022	0,027	0,030	0,038	0,041

Опыт 3

t	0	4	8	12	16	20	24	32	40
c_A	0,5	0,411	0,342	0,297	0,261	0,238	0,211	0,167	0,157
c_B	0	0,039	0,069	0,092	0,105	0,118	0,127	0,136	0,154
c_Z	0	0,007	0,013	0,019	0,122	0,027	0,031	0,037	0,043

Опыт 4

t	0	3	6	9	12	15	18	24	30
c_A	1	0,781	0,607	0,524	0,441	0,390	0,341	0,283	0,234
c_B	0	0,115	0,189	0,232	0,271	0,289	0,311	0,337	0,355
c_Z	0	0,010	0,018	0,026	0,032	0,035	0,039	0,047	0,055

Установить схему превращений, найти кинетическую модель процесса и определить ее параметры.

Задача 37. Исходные реагенты A и Y превращаются в продукты реакции B и Z. Получены следующие зависимости концентраций (в моль/л) A, Y и B от времени (в мин):

Опыт 1

t	0	2	4	6	8	10	12	16	20
c_A	0,5	0,436	0,440	0,425	0,391	0,375	0,368	0,345	0,333
c_Y	1,0	0,751	0,598	0,488	0,434	0,383	0,324	0,250	0,218
c_B	0	0,041	0,071	0,094	0,111	0,126	0,144	0,162	0,175

Опыт 2

t	0	2	4	6	8	10	12	16	20
c_A	0,5	0,468	0,427	0,393	0,384	0,383	0,352	0,341	0,319
c_Y	1,0	0,763	0,620	0,493	0,404	0,372	0,317	0,261	0,211
c_B	0	0,041	0,071	0,092	0,113	0,128	0,142	0,163	0,169

Опыт 3

t	0	2	4	6	8	10	12	16	20
c_A	0,5	0,464	0,439	0,412	0,382	0,373	0,372	0,338	0,322
c_Y	1	0,742	0,590	0,501	0,436	0,372	0,338	0,260	0,204
c_B	0	0,041	0,070	0,093	0,113	0,125	0,139	0,157	0,175

Опыт 4

t	0	14	28	42	56	70	84	112	140
c_A	1	0,965	0,914	0,908	0,888	0,882	0,881	0,837	0,803
c_Y	0,5	0,431	0,378	0,321	0,294	0,267	0,231	0,192	0,161
c_B	0	0,031	0,059	0,081	0,099	0,117	0,134	0,160	0,172

Установить схему превращений, найти кинетическую модель процесса и определить ее параметры.

Задача 38. Исходные реагенты A и Y превращаются в продукты реакции B и Z. Получены следующие зависимости концентраций (в моль/л), A, Y, B от времени (в мин):

Опыт 1

t	0	10	20	30	40	50	60	80	100
c_A	0,5	0,427	0,388	0,337	0,306	0,280	0,247	0,197	0,171
c_Y	1,0	0,980	0,965	0,932	0,910	0,904	0,906	0,888	0,876
c_B	0	0,023	0,043	0,061	0,072	0,084	0,100	0,118	0,135

Опыт 2

t	0	10	20	30	40	50	60	80	100
c_A	0,5	0,434	0,374	0,333	0,299	0,276	0,246	0,196	0,184
c_Y	1,0	0,990	0,982	0,955	0,907	0,921	0,926	0,869	0,871
c_B	0	0,022	0,042	0,060	0,073	0,087	0,098	0,114	0,136

Опыт 3

t	0	10	20	30	40	50	60	80	100
c_A	0,5	0,446	0,392	0,331	0,296	0,275	0,249	0,202	0,172
c_Y	1,0	0,947	0,926	0,919	0,907	0,925	0,919	0,902	0,868
c_B	0	0,023	0,042	0,058	0,073	0,091	0,099	0,115	0,136

Опыт 4

t	0	9	18	27	36	45	54	72	90
c_A	1,0	0,817	0,687	0,626	0,524	0,501	0,421	0,360	0,307
c_Y	0,5	0,482	0,455	0,435	0,440	0,424	0,423	0,408	0,377
c_B	0	0,019	0,036	0,048	0,060	0,071	0,078	0,094	0,106

Установить схему превращений, найти кинетическую модель процесса и определить ее параметры.

5.5. ОТВЕТЫ НА ЗАДАЧИ

2. $r = kc_A c_Y$
3. $r = kc_A$
5. $r = kc_A c_Y$
8. $r = kc_K c_A$
11. $r = kc_K c_A c_{Y,0}$
13. $r = (k_1 c^2_A + k_2 c_A c_B)\, c_Y$
15. $r = (k_1 c_A + k_2 c_B)\, c_K c_Y$
18. $r = k_1 c_A c_Y c_K / (1 + k_1 c_A + k_2 c_B)$
20. $r = kc_{In}^{0,5} c_A^{0,5} c_Y^{0,5}$
22. $r = kI_0^{0,5} c_Y^{1,5}$
24. $r = kc_{In}^{0,5} c_A$
27. $r = kP_A P_Y$
29. $r = kP_A / (1 + b_A P_A + b_B P_B)$
31. $r = kP_A P_Y / (1 + b_A P_A + b_Y P_Y)^2$
34. $A \rightarrow B \rightarrow Z$, $r_1 = k_1 c_A$, $r_2 = k_2 c_B$
36. $2A \rightarrow B$, $A \rightarrow Z$, $r_1 = k_1 c_A$, $r_2 = k_2 c_A$
38. $A + Y \rightarrow B$, $2A \rightarrow Z$, $r_1 = k_1 c_A c_Y$, $r_2 = k_2 c_A$

ГЛАВА 6

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ И КОЛИЧЕСТВЕННОМУ ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССОВ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В этой главе изложены работы по исследованию конкретных процессов органического синтеза с учетом диапазона возможных изменений начальных условий и параметров исследуемого процесса, методы аналитического контроля и регулирования параметров процесса и специфические меры безопасности. При-

ведены также различные варианты индивидуальных заданий, которые включают построение полной кинетической модели, отдельных ее частей или ограничиваются проверкой соотношений материального баланса и выделением продуктов реакции. Конкретный вариант задания для студента формулирует преподаватель.

Перед проведением экспериментальной части работы студент в обязательном порядке должен освоить общие правила организации работы в лаборатории (см. гл. 1). Получив конкретное задание, студент знакомится с описанными в этой главе условиями и особенностями проведения эксперимента, с описанием лабораторной установки (см. гл. 3), с приемами работы и методами анализа, необходимыми для выполнения данной работы (см. гл. 2). В соответствии с поставленной задачей студент самостоятельно составляет план исследования с предполагаемыми вариантами обработки экспериментальных данных, пользуясь при этом примерами из гл. 4 и учебником [6].

Перед тем как приступить к экспериментальной работе, студент записывает полученное задание и другие необходимые для выполнения работы исходные данные в лабораторный журнал, который является официальным документом для отчета о выполненном исследовании. На обложке журнала должны быть написаны фамилия студента, группа и название лабораторного практикума. Журнал хранится у студента, а после окончания лабораторного практикума сдается на кафедру. Все записи и вычисления ведут в лабораторном журнале. Записи, касающиеся методик эксперимента, результатов наблюдений, измерений и расчетов, располагают на правой стороне разворота журнального листа, все вспомогательные результаты и расчеты — на левой. Рекомендуется следующий порядок ведения лабораторного журнала.

1. Дата начала работы, название работы, барометрическое давление и температура в лабораторном помещении.
2. Стехиометрические уравнения образования основного и побочных продуктов, условия проведения реакции и индивидуальное задание.
3. Физические характеристики исходных веществ, продуктов реакции и растворителей, включающие наименование, химическую формулу, молекулярную массу, температуры кипения и плавления, плотность, показатель преломления, сведения о взрывоопасности и токсичности.
4. Схема установки, прибора и методика проведения эксперимента.
5. Методики анализа с описанием химизма и методов расчета концентраций или количества анализируемых веществ.
6. Сведения о механизме исследуемой реакции и использование ее в промышленности органического синтеза.
7. План проведения экспериментов с указанием параметров

процесса (температуры, начальных концентраций, условного времени пребывания), расчет загрузок исходных реагентов или скорости их подачи в каждом эксперименте, методы контроля за протеканием процесса.

8. Записи всех количественных характеристик исследуемого процесса в каждом эксперименте (начальные концентрации исходных веществ, расход, температура, время отбора проб, навески, объем проб, продолжительность реакции, отклонения от условий эксперимента).

9. Записи о вспомогательных операциях в ходе аналитического контроля (объем титранта, его концентрация, площади пиков хроматограмм и т. п.) и расчеты концентраций и количеств веществ по результатам анализа.

10. Результаты расчетов концентраций, конверсий, выходов ключевых веществ, представленные графически или в виде таблиц в зависимости от времени или условного времени пребывания.

11. Расчеты, связанные с обработкой результатов эксперимента, в виде графиков и таблиц с промежуточными и конечными результатами.

12. Результат экспериментов в соответствии с индивидуальным заданием в виде уравнений кинетической модели, уравнений селективности или баланса.

После заполнения лабораторного журнала по первым семи пунктам приведенного выше перечня студент проходит собеседование с преподавателем и допускается к экспериментальной части исследования. Успешное и безопасное выполнение работы во многом зависит от того, насколько тщательно собрана установка (прибор). Следует убедиться в правильности сборки и герметичности всех соединений установки, надежности креплений и исправности электрошнуров и резиновых шлангов, присоединенных к установке. После этого установку проверяют на герметичность вначале при небольшом разрежении, а затем при небольшом давлении. Для этого к одному из отверстий, сообщающему установку с атмосферой, присоединяют систему, схема которой представлена на рис. 66, и прибор, создающий разрежение (водоструйный насос или газометр). Все остальные отверстия установки плотно закрывают, включают водоструйный насос или газометр и создают в установке разрежение ~13,3 гПа (~10 мм рт. ст.). По достижении указанного разрежения установку при помощи крана *3* отключают от прибора, создающего разрежение; предохранительную склянку *2* через кран *4* сообщают с атмосферой и выключают прибор. Установку считают герметичной, если в течение 10 мин при постоянной температуре показание манометра не изменится.

Если же установка окажется негерметичной, то для обнаружения места неплотности проверяют последовательно герметичность отдельных ее частей и соединений, начиная от си-

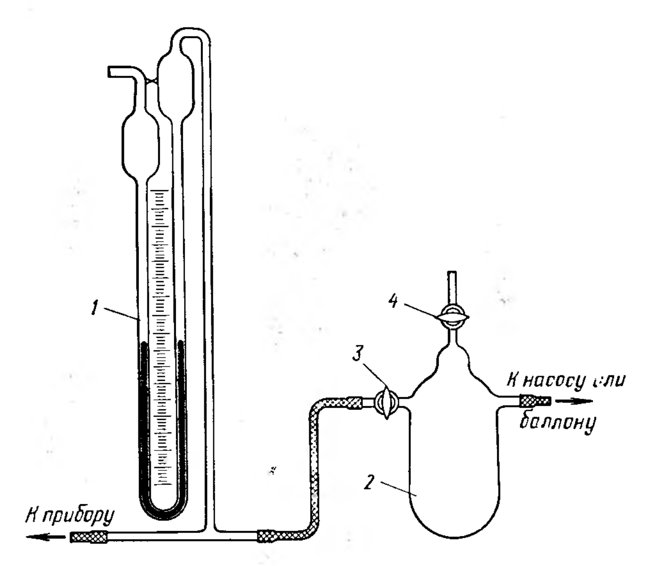


Рис. 66. Система для проверки прибора на герметичность:
1 — манометр; *2* — предохранительная склянка; *3*, *4* — краны

стемы, создающей разрежение. Для этого проверяемую часть отсоединяют от установки и отверстие на месте разъема плотно закрывают заглушкой. После обнаружения и устранения места неплотности, установку еще раз в целом проверяют на герметичность под разрежением.

Затем по приведенной выше методике установку проверяют на герметичность под избыточным давлением ~13,3 гПа (~10 мм рт. ст.), которое создают грушей от пульверизатора или с помощью газометра, присоединив их на место прибора, создававшего разрежение.

После проверки установки на герметичность с разрешения руководителя занятиями приступают к выполнению запланированных экспериментов.

6.1. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ В ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Наибольшую информацию для построения кинетической модели процесса дает эксперимент в периодическом реакторе, когда в единичном опыте можно получить зависимости концентраций всех ключевых веществ от времени. Несколько таких зависимостей при различных начальных концентрациях и температурах достаточны для построения полной кинетической модели процесса. Периодический реактор наиболее удобен для исследования кинетики жидкофазных реакций. Он имеет также преимущества при использовании описанных в разд. 3.5 методов исследования кинетики реакции по изменению какого-либо физического свойства во времени.

Единственным ограничением для использования периодического реактора является большой тепловой эффект исследуемой реакции, когда при одновременной загрузке всех исходных реагентов не удается удержать температуру процесса в заданных пределах.

6.1.1. Получение сложных эфиров

Сложные эфиры в промышленности получают по реакции спиртов с карбоновыми кислотами или ангидридами:

$$RCOOH + R'OH \rightleftarrows RCOOR' + H_2O, \qquad (6.1)$$

$$(RCO)_2O + R'OH \rightarrow RCOOR' + RCOOH. \qquad (6.2)$$

В качестве катализаторов используют серную кислоту, арилсульфокислоты, катиониты в Н-форме, тетрабутоксититан. Реакция (6.2) протекает с достаточной скоростью и в отсутствие катализатора. Побочных реакций, как правило, нет.

Для исследования кинетики реакций (6.1) и (6.2) применяют периодический реактор, изображенный на рис. 33 и 34. В колбу загружают раствор кислоты в спирте и термостатируют. По достижении заданной температуры пипеткой вводят требуемое количество катализатора (раствор в спирте) и этот момент считают началом реакции. При использовании катионита в качестве катализатора порядок загрузки может быть изменен. За начальную точку отсчета времени принимают в этом случае момент ввода заранее термостатированной кислоты в реактор, содержащий термостатированный спирт и катионит. Таким же образом фиксируют начало реакции, проводимой в отсутствие катализатора.

За ходом реакции следят путем отбора проб и определения в них количества непревращенной кислоты или ангидрида титрованием. Для прекращения реакции в отобранной пробе последнюю сразу же вносят в коническую колбу, содержащую заранее отмеренное избыточное количество 0,1 *М* водного раствора гидроксида натрия. Избыток щелочи оттитровывают 0,1 *М* раствором HCl. Всего отбирают 10—20 проб для анализа. Опыт прекращают по достижении равновесия в реакции (6.1), т. е. когда концентрация кислоты перестает изменяться во времени. Реакцию (6.2) проводят до 60—80%-й конверсии.

В качестве исходных кислот в реакции (6.1) используют уксусную и замещенные уксусные кислоты (арилокси-, хлор- и др.), высшие карбоновые кислоты, бензойную и замещенные бензойные кислоты, а в качестве спиртов — метанол, этанол, изопропанол, бутанол, пентанол и др.

Реакцию (6.1) проводят при концентрациях серной или арилсульфокислот в интервале 0,001—0,050 моль/л и температуре 50—100 °С. Концентрация тетрабутоксититана 0,01—0,4 моль/л.

Исходными ангидридами в реакции (6.2) могут быть фталевый, малеиновый, янтарный, уксусный. Их реакцию с перечисленными выше спиртами проводят при 50—100 °С без катализаторов или при катализе кислотами в том же интервале концентраций.

Катионит перед использованием его в качестве катализатора необходимо перевести в кислую форму. Его количество при использовании в качестве катализатора должно обеспечивать концентрацию активных центров в интервале 0,01—0,1 моль экв/л реакционной массы. Концентрацию активных центров (кислотных групп) рассчитывают по заранее определенному значению статической обменной емкости катионита (см. разд. 6.2.9).

Начальные концентрации исходных реагентов при исследовании кинетики реакции студент выбирает самостоятельно. Описанная методика позволяет проводить опыты как в избытке спирта, так и при соизмеримых начальных концентрациях кислоты (ангидрида) и спирта в исходной реакционной смеси. При обработке результатов кинетического эксперимента следует учитывать содержание воды при использовании в качестве исходных реагентов неабсолютированных спиртов.

Полученную в результате исследования кинетическую модель процесса используют для выбора условий получения сложных эфиров. Ниже описаны два возможных варианта синтеза.

Вариант 1. Синтез сложного эфира этерификацией кислоты спиртом проводят на установке рис. 35. В реактор помещают расчетные количества кислоты, спирта (в 10—30% мольном избытке по отношению к кислоте) и катализатора. Для спокойного кипения реакционной массы в реактор опускают несколько небольших кусочков керамики. Реактор присоединяют к нижней части колонки с небольшим зазором в шлифовом соединении и через обратный холодильник наливают в реактор бензол по объему в три раза больше, чем объем загруженного спирта. Часть бензола остается в приемнике, а основная его масса стекает через колонку в реактор. Реактор плотно присоединяют к ректификационной колонке и закрепляют шлифовое соединение металлическими пружинками. Подают воду в обратный холодильник и включают обогрев реактора. Температуру бани устанавливают таким образом, чтобы реакционная масса умеренно кипела, а скорость истечения конденсата из обратного холодильника в приемник-сепаратор составляла 1—2 капли в секунду. В приемнике-сепараторе конденсирующаяся азеотропная смесь воды с бензолом расслаивается. Бензол снова перетекает в реактор, а вода собирается в нижней части сепаратора.

За ходом реакции следят по объему воды, скопившейся в приемнике-сепараторе. По окончании реакции, о чем свидетельствует прекращение выделения воды, выключают обогрев

реактора, реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и выгружают из реактора. В делительной воронке реакционную массу промывают последовательно 5%-ым водным раствором карбоната натрия и водой. Количество промывных вод в каждой промывке составляет $^1/_3$ от объема реакционной массы. После каждой промывки реакционной массе дают хорошо отстояться. Органический слой отделяют от воды, сливают в сухую коническую колбу, сушат над безводным сульфатом натрия, фильтруют в предварительно взвешенный куб ректификационной колонки, определяют массу и перегоняют (см. разд. 2.5). В процессе ректификации ведут запись процесса перегонки в таблицу и выделяют головную фракцию (бензол с остатками воды), промежуточную фракцию и фракцию бутилацетата. Определяют массы всех выделенных фракций и кубового остатка. Определяют эфирное, кислотное и гидроксильное числа полученного эфира. Составляют материальный баланс опыта.

Вариант 2. Синтез сложного эфира из кислоты или ангидрида и спирта проводят в термостатируемой колбе с обратным холодильником. В колбу загружают расчетное количество кислоты (ангидрида), спирт и при необходимости катализатор. Избыток спирта составляет 10—30% мольного избытка в случае использования ангидрида до 5—10-кратного при этерификации кислоты. Реакционную массу выдерживают при кипении или другой заданной температуре рассчитанное по кинетической модели время. Расчетное время должно обеспечивать заданную конверсию исходной кислоты или ангидрида, которая должна быть достаточно высокой (свыше 90%). По окончании нагревания реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и приливают бензол в количестве, равном объему реакционной массы. Дальнейшие операции по выделению продукта аналогичны описанным в варианте 1. При необходимости заключительную операцию перегонки синтезированного эфира осуществляют в вакууме (см. разд. 2.5).

Варианты индивидуальных заданий: получить кинетическое уравнение реакции при заданной температуре и избытке спирта по отношению к кислоте или ангидриду; получить полную кинетическую модель процесса; синтезировать образец эфира и охарактеризовать его качество.

6.1.2. Реакции β-оксиалкилирования и синтезы на основе α-оксидов

Реакции α-оксидов с соединениями, содержащими активный атом водорода, приводят к образованию соответствующих β-оксиалкильных производных:

$$AH + \underset{\diagdown O \diagup}{-C-C-} \rightarrow A-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \qquad (6.3)$$

где $AH = ArOH,\ RCOOH,\ RNH_2,\ H_2O,\ RCONH_2$

В зависимости от условий и применяемого катализатора реакция завершается на этой стадии или происходит дальнейшее наращивание оксиэтильной цепи:

$$A-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \rightarrow A-\left(\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O\right)_2H \rightarrow A-\left(\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O\right)_3H \rightarrow \text{и т. д.} \qquad (6.4)$$

В качестве катализаторов используют сопряженные основания реагента АН ($ArONa$, $RCOONa$, $NaOH$ и т. п.) и другие нуклеофильные катализаторы ($NaHCO_3$, NR_4Cl). Реакции α-оксидов со спиртами катализирует также эфират фторида бора ($Et_2O \cdot BF_3$). В реакциях аминов с α-оксидами в качестве катализаторов используют кислоты. Если применяют в качестве катализатора реакции (6.3) и (6.4) эфират фторида бора, возможно побочное образование диоксана и его производных:

$$2\,\triangleright O \longrightarrow O\langle\rangle O$$

Для исследования кинетики реакции низкокипящих α-оксидов (оксид этилена, $T_{кип} = 10{,}7\ °C$ и оксид пропилена, $T_{кип} = 35\ °C$) с АН используют манометрическую методику (см. разд. 3.5.1). При проведении кинетического эксперимента в реакционный сосуд помещают навеску или отмеренный пипеткой объем растворителя и реагента АН. Затем пипеткой вводят точно отмеренный объем заранее приготовленного раствора катализатора известной концентрации в растворителе или в АН. Закрытый пробкой реакционный сосуд взвешивают с точностью до четвертого знака, добавляют несколько капель оксида этилена или пропилена, закрывают пробкой и взвешивают для последующего расчета концентрации оксида. После этого реакционный сосуд присоединяют к монометрическому прибору и действуют далее по методике, описанной в разд. 3.5.1. За скоростью реакции следят по изменению давления паров над реакционной массой во времени. Верхний предел начальной концентрации α-оксида при использовании манометрической методики ограничивают суммарным давлением паров оксида и растворителя при температуре опыта, которое не должно превышать атмосферное. Для определения парциального давления пара оксида этилена или пропилена (ΔP) опыт проводят до полной конверсии оксида, о которой свидетельствует прекращение падения давления. Пропорциональное концентрации значение ΔP используют при последующей обработке кинетических данных. Другой метод обработки зависимости давления от времени, не требующий проведения

Таблица 18. Условия проведения кинетических экспериментов по исследованию реакций (6.3) и (6.4)

№ опыта	Исходные вещества, катализатор и интервалы изменения их концентраций в исходной смеси						Растворитель	T, °C
	Оксид	c_0, моль/л	АН	c_0, моль/л	Катализатор	c, моль/л		
1	C_2H_4O	0,3—1,0	H_2O	55,5	$NaHCO_3$	0—0,3	—	60—90
2	C_3H_6O	0,3—1,5	H_2O	55,6	$NaHCO_3$	0—0,3	—	60—90
3	C_3H_6O	0,3—1,5	H_2O	55,6	Анионит	0—0,3*	—	60—90
4	C_2H_4O	0,2—0,7	PhOH	0,7—4,0	NaOH	0,05—0,25	Этиловый эфир этиленгликоля, пентанол	80—100
5	C_2H_4O	0,2—0,7	PhOH	0,7—10,0		0,05—0,25	То же	80—120
6	C_2H_4O	0,2—0,7	AcOH	1,0—17,4	AcONa (NaOH)	0,05—0,25	Хлорбензол	70—100
7	C_2H_4O	0,1—0,5	BuOH	1,0—10,0	NaOH	0,05—0,30	Хлорбензол, *о*-дихлорбензол	70—100
8	C_2H_4O	0,1—0,6	$PhNH_2$	1,0—11,0	ПТСК**	0,01—0,1	Нитробензол	50—80
9	C_2H_4O	0,1—0,6	$PhNH_2$	1,0—11,0	—	—	То же	70—100
10	C_2H_4O	0,1—1,0	BuOH	1,0—10,0		0,001—0,01	*о*-Дихлорбензол	40—70

* Анионит АВ-17 в бикарбонатной форме. Перевод в бикарбонатную форму осуществляется путем пропускания через слой анионита 10%-го водного раствора $NaHCO_3$ по методике, описанной в разд. 6.2.9. Концентрация анионита выражается в моль экв активных групп на 1 л реакционной массы.

** ПТСК — паротолуолсульфокислота.

эксперимента до полной конверсии оксида, описан в разд. 4.4.1 в примере использования дилатометра для кинетических исследований.

В табл. 18 приведены условия проведения кинетических экспериментов и диапазоны изменения концентраций реагентов и катализатора для различных реакций.

Пример составления плана кинетического исследования и обработки экспериментальных результатов приведен в разд. 4.4.2.

Кинетическое исследование дополняют получением зависимости состава продуктов от мольного отношения количества присоединенного оксида к количеству исходного АН и подбором параметров уравнения селективности реакций α-оксидов с водой или бутанолом. Методика этих исследований и обработки полученных результатов изложена в разд. 4.2.2 и 4.3.2.

По методике проведения балансового опыта (разд. 4.2.2) или исследования селективности (разд. 4.3.2) в условиях, выбранных на основании полученных кинетических данных, проводят препаративный синтез фенилового эфира гликоля или ацетата гликоля. Мольное отношение α-оксид : АН составляет при этом 1,05—1,1. После завершения реакции в реакторе, изображенном в разд. 3.2, продукты реакции выделяют вакуумной перегонкой из колбы Клайзена (разд. 2.5).

Варианты индивидуальных заданий: получить кинетическое уравнение при заданной температуре и фиксированной концентрации АН для одной из реакций (см. табл. 18); получить полную кинетическую модель для избытка АН в одной из реакций (см. табл. 18) и предложить вариант механизма реакции; провести балансовый опыт для реакций 1, 2, 3, 7 или 10 (см. табл. 18); получить уравнение селективности для реакций 1, 2, 3, 7 или 10 (см. табл. 18).

Анализ реакционной массы оксиэтилирования *н*-бутанола

Анализ реакционной массы проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности. Для расшифровки хроматограмм используют метод внутреннего стандарта (см. разд. 2.6). В качестве внутреннего стандарта применяют аллиловый спирт.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1000×6
Твердая фаза — хроматон N-AW-HMDS, размер частиц, мм	0,20—0,30
Жидкая фаза — апиезон L, % (масс.)	15
Температура колонки с программированным нагревом, °C	
начальная	70
конечная	250
Скорость нагрева, °C мин	24
Температура испарителя, °C	300
Ток детектора, мА	80
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	50
Скорость диаграммной ленты, мм/мин	10

Анализ реакционной массы гидратации оксидов этилена и пропилена

Анализ реакционной массы проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Для расшифровки хроматограмм используют метод внутреннего стандарта (см. разд. 2.6). В качестве внутреннего стандарта используют этиловый эфир диэтиленгликоля.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1000×4
Твердая фаза, Tenax GC, размер частиц, мм	0,15—0,35
Температура колонки с программированным нагревом, °C	
начальная	80
конечная	300
Скорость нагрева, °C/мин	10—12
Температура испарителя, °C	300
Скорость газа-носителя (азота) мл/мин	60

6.1.3. Реакции арилизоцианатов со спиртами

Реакция арилизоцианатов со спиртами является основным способом получения N-замещенных карбаминовых кислот:

$$\underset{A}{ArNCO} + \underset{Y}{ROH} \rightarrow \underset{B}{ArNHCOOR} \qquad (6.5)$$

Реакция протекает практически с количественным выходом при 20—50 °C.

Для исследования кинетики реакции используют спектрофотометрический метод (разд. 3.5.4). Вследствие различного влияния групп —NCO и —NHCOOR на электронное строение бензольного кольца, спектры исходного соединения А и продукта реакции В отличаются по интенсивности поглощения в области 240—290 нм. Наиболее точные кинетические данные получаются при аналитической длине волны с наибольшим различием в экстинкциях для А и В. Эта длина волны зависит от строения R и наличия других заместителей в исходном изоцианате. Для выбора аналитической длины волны снимают спектр исходного арилизоцианата в гексане, помещая в рабочую кювету 5 мл раствора А в гексане с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ *М*, а в кювету сравнения — гексан. Аналогично снимают спектр конечного продукта В и находят максимальное различие в экстинкциях. Продукт может быть синтезирован и непосредственно в рабочей кювете. Для этого в рабочую кювету помещают раствор А ($5 \cdot 10^{-4}$ *М*) и Y (1 *М*) в гексане и выдерживают кювету при 30—50 °C до завершения реакции, о чем судят по прекращению изменений в спектре.

В качестве исходных соединений при исследовании кинетики реакции (6.5) можно использовать фенилизоцианат, 3-хлорфенилизоцианат и другие замещенные арилизоцианаты, а также метанол, этанол, изопропанол, бутанол и другие алифатические спирты. Растворитель — гексан, диоксан или их смеси. Интервал изменения начальных концентраций А — $(0{,}8 \div 8) \cdot 10^{-4}$ *М*, Y — от 0,2 *М* до индивидуального Y без растворителя. Интервал изменения концентраций В, добавляемого в исходную смесь, $c_{B,0} = 0{,}05 \div 0{,}5$ *М*, температура 20—50 °C. Приемы обработки кинетических данных аналогичны приведенным в разд. 4.4.

Варианты индивидуальных заданий: определить порядок реакции по А; исследовать влияние на скорость реакции концентрации Y и В; получить полную кинетическую модель и предложить вариант механизма реакции.

6.1.4. Эпоксидирование циклогексена гидропероксидом изопропилбензола

Реакция эпоксидирования олефинов гидропероксидами является одним из промышленных методов получения оксидов олефинов и спиртов. Эпоксидирование циклогексена гидропероксидом изопропилбензола приводит, в частности, к образованию диметилфенилкарбинола и оксида циклогексена:

$$\underset{A}{PhC(CH_3)_2OOH} + \underset{Y}{C_6H_{10}} \rightarrow \underset{B}{PhC(CH_3)_2OH} + \underset{Z}{C_6H_{10}O} \qquad (6.6)$$

Реакцию проводят в растворе изопропилбензола при катализе комплексными соединениями молибдена. Основная реакция (6.6) сопровождается побочным разложением гидропероксида:

$$PhC(CH_3)_2OOH \rightarrow PhC(O)CH_3 + CH_3OH \qquad (6.7)$$

Необходимое для опытов количество гидропероксида изопропилбензола в виде 30%-го раствора в изопропилбензоле получают по методике, описанной в разд. 6.2.6, а молибденового катализатора — в разд. 6.1.4. Если концентрация гидропероксида в исходном растворе ниже, чем требуется для опытов, ее увеличивают отгонкой части изопропилбензола при остаточном давлении 2 кПа (15 мм рт. ст.).

Для исследования кинетики реакции используют установку, изображенную на рис. 33 и 34. В реактор загружают необходимое количество гидропероксида изопропилбензола, растворителя (изопропилбензола), циклогексена и термостатируют. После установления необходимой температуры в реактор вводят калиброванной пипеткой раствор молибденового комплексного катализатора. Этот момент принимают за начало реакции. За ходом реакции следят путем отбора проб и их анализа на содержание гидропероксида. Отмеренную пипеткой или взвешенную пробу помещают в колбу для титрования, содержащую 10 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл 50%-го

водного раствора иодида калия, и сразу титруют, как описано в разд. 2.12. По результатам титрования рассчитывают концентрацию гидропероксида в реакционной массе.

Рекомендуемые интервалы изменения начальных концентраций: гидропероксид изопропилбензола; $c_{A,0}=0{,}2\div2{,}0$ *M*, циклогексен $c_{Y,0}=1{,}0\div5{,}0$ *M*, концентрация катализатора — $(1{,}0\div10{,}0)\cdot10^{-3}$ моль Мо/л.

Для количественного описания селективности проводят эксперимент с соизмеримыми начальными концентрациями А, и Y и параллельным определением в отбираемых пробах концентраций гидропероксида А и оксида циклогексена Z. Концентрацию оксида циклогексена c_Z определяют с помощью ГЖХ (в разд. 6.1.4), предварительно разложив в отобранной пробе непревращенный гидропероксид трифенилфосфином (~0,2 г на 1 мл пробы).

По окончании опыта реакционную массу охлаждают и остатки гидропероксида изопропилбензола разлагают трифенилфосфином (на 1 моль А — 1,5 моль трифенилфосфина). Реакционную массу промывают два раза равными объемами воды; органический слой сушат над безводным сульфатом натрия и перегоняют при остаточном давлении 1,33 кПа (10 мм рт. ст.). Отбирают фракции с температурой кипения 37—39 °С (изопропилбензол) и 54—55 °С (оксид циклогексена). Результат препаративного выделения оксида циклогексена используют для контроля результатов эксперимента по получению уравнения селективности.

Варианты индивидуальных заданий: получить кинетическое уравнение реакции (6.6) для избытка Y; получить полное кинетическое уравнение реакции (6.6); получить уравнение селективности для реакций (6.6), (6.7); получить полную кинетическую модель процесса и предложить механизм исследуемой реакции.

Приготовление раствора молибденового катализатора

Раствор молибденового катализатора получают из порошка металлического молибдена, гидропероксида изопропилбензола и этанола на установке, схема которой приведена на рис. 54. Перед началом работы проверяют правильность сборки установки, надежность работы термостата и механической мешалки.

В реактор загружают 60 г этанола (ректификата), 60 г 30%-го изопропилбензольного раствора гидропероксида изопропилбензола и 0,75 г порошка металлического молибдена. Включают механическую мешалку, термостат и подачу воды в обратный холодильник. Реакционную смесь термостатируют при 60±0,5 °С и энергично перемешивают до полного растворения молибдена. Продолжительность реакции не менее 4 ч.

Полученный гомогенный раствор молибденового катализатора охлаждают, переливают в колбу с притертой пробкой и хранят в темном месте.

Анализ реакционной массы на содержание циклогексеноксида

Анализ проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Для расшифровки хроматограммы используют метод внутреннего стандарта. Предварительно проводят калибровку хроматографа и строят калибровочный график. В качестве внутреннего стандарта берут циклогексанон. Для анализа готовят две одинаковые пробы смешением 0,3 мл реакционной массы из первой пробы и 0,3 мл 10%-го изопропилбензольного раствора циклогексанона. Растворы дозируют микропипеткой на 1 мл с ценой деления 0,01 мл. Каждую пробу анализируют на хроматографе два раза и вычисляют среднее значение отношения площади пика циклогексеноксида к площади пика циклогексанона. По калибровочному графику находят концентрацию циклогексеноксида в реакционной массе.

Условия хроматографирования при анализе калибровочных смесей и реакционной массы:

Колонка, мм	2000×4
Твердая фаза — хроматон N-AW-DMCS, размер частиц, мм	0.16—0,20
Жидкая фаза — реоплекс-400, % (масс.)	15
Температура, °С	
колонки	110
испарителя	200
Скорость, мл/мин	
газа-носителя (азота)	40
водорода	40
воздуха	350
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мин	10

Остальные параметры хроматографического анализа подбирают в процессе опыта.

6.1.5. Эпоксидирование аллилового спирта пероксидом водорода

Пероксид водорода при катализе солями вольфрамовой кислоты эпоксидирует аллиловый спирт с образованием глицидола:

$$\underset{Y}{CH_2=CHCH_2OH} + H_2O_2 \longrightarrow \underset{B}{CH_2\text{–}CHCH_2OH} + H_2O \quad (6.8)$$

(в продукте атом O связывает оба атома углерода эпоксидного цикла)

В определенных условиях некоторая часть пероксида водорода параллельно разлагается на кислород и воду:

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + 0{,}5O_2 \quad (6.9)$$

Реакцию проводят в водном растворе. В качестве катализатора используют паравольфрамат аммония $(NH_4)_6W_7O_{24}$. Для исследования кинетики реакции используют установку, изображенную на рис. 33 и 34. В реактор загружают навеску катализатора, смывая его остатки из бюкса водой, предназначенной для использования в качестве растворителя, вносят необходимое количество пероксида водорода и термостатируют. После полного растворения катализатора в реактор добавляют заранее термостатированный отмеренный объем аллилового спирта и недостающее количество воды. Этот момент принимают за начало реакции и отбирают первую пробу. За ходом реакции следят путем отбора проб и их анализа на содержание пероксида водорода. Пробы реакционной массы помещают в заранее приготовленные колбы с раствором KI в водной уксусной кислоте. Объем пробы не должен пре-

вышать 2 мл. На каждый миллилитр пробы необходимое количество уксусной кислоты составляет не менее 8 мл, а добавка 10%-го водного раствора KI — 1 мл. После выдерживания колбы 15 мин образовавшийся иод титруют 0,1 *M* водным раствором тиосульфата натрия в присутствии 2—3 капель водного раствора крахмала и по результатам титрования рассчитывают концентрацию пероксида водорода.

Рекомендуемые интервалы изменения начальных концентраций исходных реагентов: $c_{A,0}=0\div8{,}0$ моль/л; $c_{Y,0}=0{,}1\div\div0{,}8$ моль/л. Концентрация катализатора: $(3\div10)\cdot10^{-3}$ моль/л, температура 40—80 °С.

Варианты индивидуальных заданий: получить полную кинетическую модель процесса при заданной температуре и предложить механизм исследуемой реакции; определить активационные параметры и получить уравнение селективности реакции по пероксиду водорода.

6.1.6. Цианэтилирование спиртов и аминов

Реакция нитрила акриловой кислоты со спиртами и аминами приводит к образованию соответствующих β-цианэтильных производных:

$$ROH + CH_2{=}CHCN \rightarrow ROCH_2CH_2CN, \qquad (6.10)$$

$$RNH_2 + CH_2{=}CHCN \rightarrow RNHCH_2CH_2CN. \qquad (6.11)$$

Реакцию цианэтилирования спиртов (6.10) катализируют соответствующие алкоголяты. Алифатические амины реагируют с акрилонитрилом без катализатора (6.11), однако эта реакция заметно ускоряется в присутствии спиртов и воды. Обе реакции (последняя в избытке RNH_2) протекают практически с количественным выходом при 20—50 °С.

Для исследования кинетики реакций (6.10) и (6.11) используют дилатометрический метод.

В качестве исходных спиртов в реакции (6.10) используют метанол, этанол, *н*- и *изо*-пропанол, бутанол, октанол, этиленгликоль, его метиловый и этиловый эфиры. В качестве растворителей используют хлорбензол, *о*-дихлорбензол, диметилформамид, ацетонитрил. Раствор катализатора готовят растворением металлического натрия или щелочи в исходном спирте с концентрацией 0,2—0,3 моль/л. Точную концентрацию катализатора определяют титрованием 0,1 *M* HCl. Исходную реакционную смесь готовят смешением в отдельной колбе заранее отмеренных объемов раствора катализатора, спирта и растворителя. В последнюю очередь пипеткой вводят рассчитанное количество нитрила акриловой кислоты, смесь тщательно перемешивают и загружают в заранее термостатированный дилатометр. Отсчет времени и замеры высоты столбиков жидкости начинают с момента начала падения уровня

жидкости. Для повышения точности последующей обработки экспериментальных данных делают 20—40 замеров высоты через равные промежутки времени.

Рекомендуемые интервалы изменения начальных концентраций спиртов: от 1,0 *M* до максимально возможной концентрации спирта без растворителя; нитрила акриловой кислоты: от 0,1 до 0,6 *M*; катализатора от 0,001 до 0,03 *M*. Температура 20—50 °С.

В реакции (6.11) в качестве исходных аминов используют *н*- и *изо*-бутиламин, бензиламин, дибутиламин и другие алифатические первичные и вторичные амины, в качестве спиртов-катализаторов: метанол, этанол, *н*- и *изо*-пропанол, этиленгликоль и его метиловый и этиловый эфиры, глицерин. В качестве растворителей применяют хлорбензол, толуол. Интервалы изменения начальных концентраций аминов: от 1,0 *M* до максимально возможной концентрации амина без растворителя; нитрила акриловой кислоты: от 0,1 до 0,6 *M*. Концентрация катализатора от 0 до 1,0 *M*.

Примеры обработки кинетических данных приведены в гл. 5.

Полученные кинетические уравнения используют для выбора условий синтеза цианэтилированных продуктов в реакторе, изображенном на рис. 33. Синтез проводят при соотношении исходных реагентов, близком к эквимолекулярному. Продукты реакции выделяют перегонкой (разд. 2.5).

Варианты индивидуальных заданий: получить кинетическое уравнение реакций цианэтилирования спирта или амина в среде исходных реагентов без использования растворителей; получить полную кинетическую модель реакций цианэтилирования спирта в указанном растворителе и предложить механизм реакции; получить полную кинетическую модель некаталитической реакции цианэтилирования указанного амина; получить полную кинетическую модель каталитической реакции цианэтилирования амина и предложить механизм реакции: провести препаративный синтез β-цианэтильного производного спирта или амина с составлением материального баланса.

6.1.7. Гидролиз бензилхлорида

Бензилхлорид в водных растворах щелочей и карбонатов гидролизуется при 60—90 °С с образованием бензилового спирта:

$$PhCH_2Cl + NaOH \rightarrow PhCH_2OH + NaCl \qquad (6.12)$$

$$PhCH_2Cl + Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow PhCH_2OH + NaCl + NaHCO_3 \qquad (6.13)$$

$$PhCH_2Cl + NaHCO_3 \rightarrow PhCH_2OH + NaCl + CO_2 \qquad (6.14)$$

Побочно образуется дибензиловый эфир по реакции

$$PhCH_2Cl + PhCH_2OH + NaOH \rightarrow (PhCH_2)_2O + NaCl + CO_2$$

Бензилхлорид и продукты его гидролиза весьма ограниченно растворимы в воде, поэтому исследуемый процесс является гетерофазным. Существенно ускоряют его добавки межфазных катализаторов, таких как галогениды тетраалкиламмония, краун-эфиры, галогениды триэтилбензиламмония и др. Исследование кинетики и селективности реакций (6.12)—(6.14) проводят в реакторе, изображенном на рис. 34, в условиях интенсивного перемешивания реакционной массы со скоростью, обеспечивающей протекание процесса в кинетической области. За скоростью реакции следят путем отбора проб и анализа их на содержание щелочи или карбонатов титрованием 0,1 *М* HCl. Пробы отбирают пипеткой через пробку или отверстие для термометра, не прекращая работу мешалки. Рассчитанная по результатам титрования концентрация щелочи будет относиться при этом к общему объему реакционной массы, которая представляет собой эмульсию органической фазы в водной.

В опытах по исследованию кинетики и селективности реакции меняют отношение объема водной фазы к суммарному объему реакционной массы в интервале 0,6—0,9; начальную концентрацию щелочи или карбонатов в водной фазе в интервале 0,5—3,0 моль экв/л и мольное отношение бензилхлорид : щелочь (соль) в интервале 10—0,9. Концентрацию межфазных катализаторов в водной фазе изменяют в интервале 0,01—0,1 *М*. Опыты проводят при 60—90 °С. После составления плана кинетических экспериментов первым проводят опыт с максимальной концентрацией щелочи при максимальной температуре. В этих условиях исследуют зависимость скорости реакции от скорости перемешивания, находят кинетическую область протекания процесса и во всех последующих экспериментах сохраняют число оборотов мешалки, обеспечивающее кинетическую область в этом опыте.

Для исследования селективности и построения полной кинетической модели процесса реакцию проводят при соотношении исходных реагентов, близком к эквимолекулярному, или при небольшом мольном (5—10%) избытке щелочи (соли).

Для анализа состава продуктов пипеткой при работающей мешалке отбирают пробы эмульсии реакционной массы объемом 5 мл, добавляют 4 мл бензола, встряхивают в делительной воронке и отделяют водный слой от органического. Пробу водного слоя титруют на содержание щелочи или карбоната, а органический слой анализируют с помощью ГЖХ (разд. 6.1.6), определяя соотношение концентраций бензилхлорида, бензилового спирта и дибензилового эфира. По результатам анализа рассчитывают количества этих продуктов в реакционной массе и с учетом результатов определения концентрации щелочи (соли) по уравнениям материального баланса проверяют достоверность результатов анализа. Полученную зависимость концентрации (количества) ключевых веществ от

времени или от конверсии бензилхлорида используют для построения уравнения селективности, как это описано в разд. 4.3.2.

Опыт с выделением продуктов реакции проводят при небольшом мольном избытке щелочи (соли) (5—10%). Условия эксперимента выбирают, основываясь на полученных кинетических данных и результатах исследования селективности. После завершения реакции и охлаждения реакционной массы к ней добавляют бензол в объеме, равном объему органической фазы, и перемешивают некоторое время. В делительной воронке отделяют водную фазу от органической, водную фазу еще раз экстрагируют таким же объемом бензола. Бензольную вытяжку объединяют с органическим слоем, два раза промывают равными объемами воды, сушат над прокаленным сульфатом натрия и перегоняют из круглодонной колбы с дефлегматором (разд. 2.5). После отгонки бензола подачу воды в холодильник прекращают и собирают фракцию бензилового спирта в интервале температур 202—207 °С. Определяют показатель преломления и гидроксильное число продукта (разд. 2.8, 2.10.4). Составляют материальный баланс по результатам эксперимента.

Варианты индивидуальных заданий: получить кинетическое уравнение реакций (6.12), (6.13) или (6.14) для избытка бензилхлорида по отношению к щелочи, карбонату или бикарбонату натрия; определить активационные параметры реакций (6.12), (6.13) и (6.14), для этих же условий получить кинетическое уравнение, описывающее влияние межфазных катализаторов; определить для каждого из перечисленных выше вариантов, в какой фазе — водной или органической — протекает реакция; определить активационные параметры реакций (6.12), (6.13) и (6.14) в присутствии и без межфазных катализаторов; получить уравнение селективности и кинетическую модель процесса для соотношений реагентов, близких к эквимолекулярному, для реакций с участием щелочи, карбоната или бикарбоната натрия, в присутствии или без межфазных катализаторов.

Анализ реакционной массы

Анализ реакционной массы на содержание бензилхлорида, бензилового спирта и дибензилового эфира проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. В качестве внутреннего стандарта используют дурол.

Условия хроматографирования:

Колонка стеклянная, мм	600×3
Твердая фаза — инертон-супер, размер частиц, мм	0,16—0,20
Жидкая фаза — силикон ОУ-225, % (масс.)	5
Температура испарителя, °С	300
Температура детектора, °С	310
Расход газа-носителя азота, $см^3$/мин	35
Расход водорода, л/ч	2,0
Расход воздуха, л/ч.	20,0
Объем вводимой пробы, мкл	0,6

Температуру термостата колонок меняют по следующей программе: 60 °С — 2 мин, далее со скоростью 15 °С/мин до 270 °С, выдержка при 270 °С — 2 мин, охлаждение — 4 мин.

6.1.8. Гидролиз эпихлоргидрина

Эпихлоргидрин в водных растворах щелочей и карбонатов при 50—90 °С гидролизуется с образованием глицерина:

$$\underbrace{CH_2-CH}_{O}CH_2Cl + NaOH + H_2O \rightarrow \underset{OH}{CH_2}\,\underset{OH}{CH}CH_2OH + NaCl \qquad (6.15)$$

$$\underbrace{CH_2-CH}_{O}CH_2Cl + Na_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{OH}{CH_2}\,\underset{OH}{CH}CH_2OH + NaCl + NaHCO_3 \qquad (6.16)$$

$$\underbrace{CH_2-CH}_{O}CH_2Cl + NaHCO_3 + H_2O \rightarrow \underset{OH}{CH_2}\,\underset{OH}{CH}CH_2OH + NaCl + CO_2 \qquad (6.17)$$

Побочно образуются простые эфиры глицерина — полиглицерины:

$$\underset{OH}{CH_2}\underset{OH}{CH}CH_2OH + \underbrace{CH_2-CH}_{O}CH_2Cl + NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{OH}{CH_2}\underset{OH}{CH}CH_2OCH_2\underset{OH}{CH}CH_2OH + NaCl \qquad (6.18)$$

$$\underset{OH}{CH_2}\underset{OH}{CH}CH_2OCH_2\underset{OH}{CH}\,\underset{OH}{CH_2} + \underbrace{CH_2-CH}_{O}CH_2Cl + NaOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \underset{OH}{CH_2}\underset{OH}{CH}CH_2OCH_2\underset{OH}{CH}CH_2OCH_2\underset{OH}{CH}\underset{OH}{CH_2} + NaCl \qquad (6.19)$$

Растворимость эпихлоргидрина в воде ограничена, но все продукты реакции хорошо растворимы, поэтому на начальном этапе реакция гетерофазна. Исследование кинетики и селективности реакций (6.15)—(6.17) проводят в реакторе, изображенном на рис. 34, в условиях интенсивного перемешивания реакционной массы со скоростью, обеспечивающей протекание процесса в кинетической области. За скоростью реакции следят путем отбора проб и анализа их на содержание щелочи или карбонатов, как это описано в предыдущей работе.

В опытах по исследованию кинетики и селективности реакции (6.15)—(6.17) меняют мольное отношение воды к эпихлоргидрину от 10 : 1 до 50 : 1; мольное отношение эпихлоргидрин : щелочь (соль) в интервале 10—0,9; начальную концентрацию щелочи или карбонатов в водной фазе в интервале 0,5—3,0 моль экв/л. Опыты проводят при 60—90 °С. Условия протекания процесса в кинетической области определяют, как описано в предыдущей работе.

Для исследования селективности реакции проводят серию экспериментов при небольшом мольном избытке щелочи (соли) по отношению к эпихлоргидрину (5—10%) и при различных мольных отношениях воды к эпихлоргидрину. Каждый опыт проводят до полной конверсии эпихлоргидрина и реакционную массу анализируют на содержание глицерина. Перед обработкой результатов эксперимента целесообразно ознакомиться с примером в разд. 4.3.2.

Опыт с выделением продукта реакции проводят в этом же реакторе (рис. 34) при 10%-м избытке щелочи (соли) по отношению к эпихлоргидрину. Мольное отношение воды к эпихлоргидрину, продолжительность реакции и температуру выбирают, основываясь на результатах исследования кинетики и селективности реакции.

По окончании реакции выключают обогрев реактора, охлаждают реакционную массу до комнатной температуры, устанавливают на место контактного термометра капельную воронку и приливают 10%-й раствор соляной кислоты до нейтральной реакции. После нейтрализации продукты реакции выливают в колбу Клайзена и отгоняют воду до уменьшения объема реакционной массы на три четверти. Остаток с выпавшими кристаллами хлорида натрия охлаждают до комнатной температуры и жидкие продукты фильтруют в другую колбу Клайзена. Фильтрат перегоняют под вакуумом 1,33 кПа (10 мм рт. ст.). Выделяют головную фракцию, выкипающую до 150 °С, и фракцию глицерина с пределами кипения от 150 до 170 °С. Определяют массу полученного глицерина, показатель преломления и составляют материальный баланс опыта.

Варианты индивидуальных заданий: получить кинетическое уравнение реакций (6.15), (6.16) и (6.17) для избытка эпихлоргидрина по отношению к щелочи или соли; определить активационные параметры этих реакций; получить уравнение селективности и кинетическую модель процесса для соотношений эпихлоргидрина к щелочи (соли), близких к эквимолекулярному; выделить продукт реакции.

Определение концентрации глицерина в водных растворах

Концентрацию глицерина в пробе реакционной массы определяют периодатным методом, основанном на реакции

$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2OH + 2KIO_4 \rightarrow HCOOH + 2HCHO + 2KIO_3 + H_2O.$$

Навеску реакционной массы (порядка 0,05—0,1 г) нейтрализуют по бромкрезоловому зеленому и прибавляют избыток насыщенного водного раствора KIO_4 (~80—100 мл). Через 15 мин образующуюся муравьиную кислоту потенциометрически титруют 0,1 M водным раствором щелочи. По результатам титрования рассчитывают концентрацию глицерина [% (масс.)]:

$$c = NVM/10a.$$

где N — молярность щелочи; V — объем щелочи, пошедшей на титрование, мл; M — мольная масса глицерина; a — навеска образца, г.

6.1.9. Получение *п*-толуолсульфокислоты

п-Толуолсульфокислоту используют в качестве катализатора многих процессов органического синтеза. Ее получают сульфированием толуола серной кислотой:

$$C_6H_5{-}CH_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows HOSO_3{-}C_6H_4{-}CH_3 + H_2O \qquad (6.20)$$

Параллельно с *п*-толуолсульфокислотой образуется некоторое количество *орто*-кислоты. Для предотвращения образования ди- и полисульфокислот сульфирование ведут в избытке толуола и при хорошем перемешивании реакционной массы, а для смещения равновесия реакции в сторону образования сульфокислоты реакционную воду в процессе сульфирования отгоняют в виде азеотропной смеси с толуолом.

п-Толуолсульфокислота весьма гигроскопичное вещество. Она кристаллизуется с одной молекулой воды и образует бесцветные кристаллы в виде призм, которые плавятся при 104—105 °С и подвергаются гидролизу при 150 °С.

Сульфирование толуола серной кислотой ведут в реакторе, изображенном на рис. 67. Реактор снабжают насадкой с обратным холодильником для отгонки азеотропа воды с толуолом и отделения воды.

Внимание! Опыт проводят в резиновых перчатках и в защитных очках при строгом соблюдении правил работы с агрессивными веществами! (см. разд. 1.2).

В реактор через воронку, установленную на место термометра, осторожно загружают 46,1 г толуола и 13,3 г концентрированной серной кислоты. Воронку удаляют, ставят термометр, подают воду в обратный холодильник, включают мешалку и обогрев реактора. Реакционную массу при энергичном перемешивании нагревают до умеренного кипения и при этой температуре продолжают опыт до прекращения отгонки воды, которую периодически сливают в мерный цилиндр и замеряют ее количество. Продолжительность опыта около 5 ч.

По прекращении отгонки воды реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, добавляют 3 мл дистиллированной воды и выпавшие кристаллы *п*-толуолсульфокислоты отсасывают на воронке со стеклянным фильтром. При этом вместе с фильтратом удаляется и побочно образовавшаяся *о*-толуолсульфокислота.

Полученные кристаллы *п*-толуолсульфокислоты подвергают очистке. Для этого их переносят в термостойкий стакан емкостью 150 мл, растворяют в 20 мл горячей воды, охлаждают до комнатной температуры, приливают 50 мл концентрированной соляной кислоты и охлаждают на ледяной бане. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке со стеклянным фильтром и промывают 10 мл холодной концентрированной

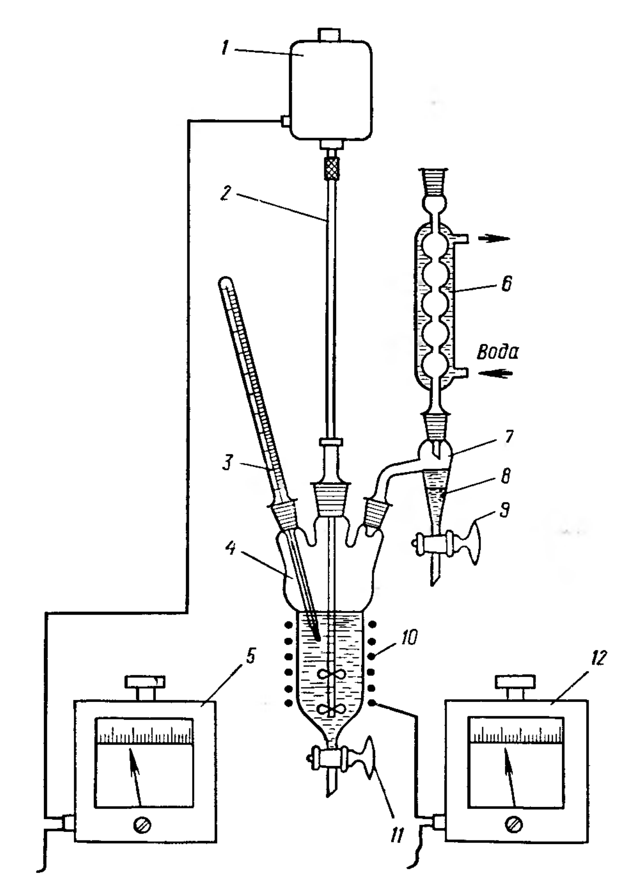


Рис. 67. Установка для сульфирования толуола:

1 — электромотор; *2* — мешалка; *3* — термометр; *4* — реактор; *5, 12* — автотрансформаторы; *6* — обратный холодильник; *7* — переходник; *8* — сепаратор; *9, 11* — краны; *10* — электрообогрев

HCl. Процесс очистки повторяют дважды. Затем кристаллы хорошо отжимают на фильтре стеклянной пробкой, переносят в предварительно взвешенный на технических весах бюкс и сушат в эксикаторе над твердым гидроксидом калия, пока реакция на хлорид водорода не будет отрицательной, или до постоянной массы.

После сушки определяют массу полученного продукта, его температуру плавления и кислотное число по методикам, описанным в разд. 2.9 и 2.10.2. Составляют материальный баланс опыта.

6.1.10. Изомеризация циклогексана

Циклогексан при катализе комплексом хлорида алюминия с хлороводородом изомеризуется в метилциклопентан:

$$\text{C}_6\text{H}_{12} \xrightleftharpoons{AlCl_3, HCl} \text{C}_5\text{H}_9\text{–}CH_3 \qquad (6.21)$$

Реакцию проводят в периодическом термостатируемом реакторе с мешалкой (см. рис. 34). В реактор загружают циклогексан и хлорид алюминия в количестве 0,1 моль по отношению к циклогексану. Вставляют в отверстие для термометра барботер, включают мешалку на слабое перемешивание и насыщают реакционную массу хлороводородом в течение 30 мин. Хлороводород получают на установке, изображенной на рис. 42, постепенно добавляя два объема хлороводородной кислоты ($d_4^{20}=1{,}198$) к одному объему серной ($d_4^{20}=1{,}836$). Отходящие газы отводят из реактора через обратный холодильник и поглощают в склянке Тищенко водой. После насыщения реакционной массы хлороводородом отключают генератор хлороводорода, вместо барботера устанавливают термометр, увеличивают число оборотов мешалки до умеренного перемешивания реакционной массы и включают обогрев реактора. Доводят температуру до кипения реакционной массы, считая момент закипания началом реакции, и отбирают первую пробу реакционной массы объемом 2 мл. Пробу переносят в делительную воронку емкостью 20 мл, обрабатывают последовательно 5 мл 5%-го раствора HCl, 5 мл 5%-го раствора Na_2CO_3 и 5 мл воды. Органический слой отделяют от воды, сушат над безводным хлоридом кальция и анализируют с помощью ГЖХ на содержание циклогексана, метилциклопентана и других углеводородов. Продолжительность реакции 3—4 ч.

По результатам анализа рассчитывают концентрацию циклогексана и метилциклопентана в реакционной массе. По полученным зависимостям концентраций от времени и селективности от конверсии циклогексана находят кинетическую модель процесса и подбирают ее параметры. Описанная методика может быть применена также для исследования равновесной реакции (6.21) в обратном направлении, с использованием в качестве исходного вещества метилциклопентана.

Индивидуальное задание: найти константу равновесия (6.21), получить математическое описание зависимости концентраций продуктов реакции от времени и селективности от конверсии циклогексана.

Анализ продуктов изомеризации

Анализ продуктов изомеризации циклогексана проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	2000×4
Твердая фаза — хроматон N, размер частиц, мм	0,2—0,4
Жидкая фаза — силоксановый каучук SE-30, % (масс.)	15
Температура термостата, °C	60
Ток детектора, мА	110
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	40

Для количественного расчета полученных хроматограмм предварительно проводят калибровку хроматографа и строят калибровочные графики. Готовят четыре искусственные смеси метилциклопентана с циклогексаном с концентрацией метилциклопентана 5, 10, 15 и 20% (масс.). Каждую смесь хроматографируют не менее двух раз в условиях, приведенных выше. Находят среднее значение площадей пиков ($S_{ср}$, мм²) для всех смесей и строят график зависимости площадь пика — концентрация метилциклопентана (циклогексана) в смеси. Полученный график используют для нахождения концентрации метилциклопентана (циклогексана) в смеси.

6.2. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ В ПОЛУПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕАКТОРАХ

Несмотря на очевидные преимущества периодических реакторов перед полупериодическими (разд. 6.1) в плане информативности эксперимента и относительной простоты его проведения, использование полупериодических реакторов в ряде случаев неизбежно из-за невозможности проведения некоторых процессов в периодических. К таким процессам относятся прежде всего реакции газ — жидкость, в которых продукты реакции (или один из них) остаются в жидкой фазе. Другим примером являются быстрые реакции с большим тепловым эффектом между реагентами в жидком состоянии. В этом случае одновременная загрузка всех реагентов может привести к тепловому взрыву. Скорость ввода в реактор одного из реагентов в этих процессах определяется скоростью отвода тепла в используемом реакторе.

Ограничивать скорость ввода одного из реагентов в реактор, кроме теплового эффекта, может также образование газообразного продукта. При одновременной загрузке реагентов здесь могут произойти при быстрой реакции резкое увеличение давления и взрыв из-за образования большого количества газообразного продукта.

Задачей исследования процессов в полупериодических реакторах является установление кинетических закономерностей и количественное описание селективности для процессов газ — жидкость и получение уравнения селективности для быстрых реакций газ — жидкость и жидкость — жидкость.

6.2.1. Хлорирование фенолов

Хлорирование фенолов молекулярным хлором в среде фенола, органическом растворителе или воде приводит к образованию смеси хлорфенолов. Например, для *о*-крезола:

(6.22)

Реакцию проводят при 50—70 °С. Для получения уравнения селективности используют полупериодический реактор, изображенный на рис. 37. Реактор должен быть снабжен системой улавливания образующегося хлороводорода, как на рис. 36, *б*. Хлор подают из баллона, измеряя скорость его подачи реометром (см. рис. 30). В качестве растворителя используют дихлорэтан или хлорбензол. Начальную концентрацию фенола выбирают в интервале 1,0—3,0 моль/л. В этих условиях реакция хлорирования протекает достаточно быстро и скорость образования продуктов реакций (6.22) при хорошем перемешивании реакционной массы определяется скоростью подачи хлора.

После термостатирования исходного раствора фенола в растворителе включают подачу хлора и через фиксированные промежутки времени отбирают пробы на анализ полного состава реакционной массы. Пробу объемом 2 мл выливают в раствор бисульфита натрия для остановки реакции, в делительной воронке отделяют органический слой и анализируют его с помощью ГЖХ. Расход хлора, интервал отбора проб и продолжительность эксперимента выбирают исходя из того, что число проб должно составлять 8—10, интервал отбора проб должен быть одинаковым, конечная глубина хлорирования 1,6÷1,8 моль хлора на 1 моль исходного фенола с учетом того, что весь подаваемый хлор вступает в реакцию. По результатам анализа рассчитывают значения мольных отношений продуктов реакции и исходного фенола при различной глубине хлорирования, подбирают уравнение селективности и его параметры (см. разд. 4.3.3).

Варианты индивидуальных заданий: найти уравнения селективности для реакций хлорирования фенола или *о*-крезола в одном из перечисленных выше растворителей при заданной температуре.

Анализ реакционной массы

Хроматографический анализ реакционной массы проводят на лабораторном хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	2000×3
Температура колонки, °С	180
Температура испарителя, °С	225
Твердая фаза — хроматон N-AW, размер частиц, мм	0,2—0,4
Жидкая фаза — полиметилфенилсилоксан, % (масс.)	15
Скорость газа-носителя (азот), мл/мин	30
Скорость диаграммной ленты, мм/мин	10

Расчет содержания компонентов проводят методом нормировки с поправочными коэффициентами (см. разд. 2.6). Значения поправочных коэффициентов: фенол — 1; *о*-крезол — 1; 4-хлорфенол — 2; 2-хлорфенол — 1; 2,4-дихлорфенол — 1,8; 2-метил-6-хлорфенол — 0,9; 2-метил-4-хлорфенол — 2; 2-метил-4,6-дихлорфенол — 1,7.

6.2.2. Хлорирование 1,2-дихлорэтана

При фотохимическом хлорировании дихлорэтана молекулярным хлором в жидкой фазе образуются продукты более глубокого хлорирования по последовательным реакциям:

$$CH_2ClCH_2Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2ClCHCl_2 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \left[\begin{array}{c} CH_2ClCCl_3 \\ CHCl_2CHCl_2 \end{array}\right] \xrightarrow[-HCl]{Cl_2}$$

$$\longrightarrow CHCl_2CCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_3CCl_3\,. \quad (6.23)$$

Для количественного описания селективности реакции (6.23) необходимы экспериментальные данные о составе продуктов в зависимости от конверсии исходного дихлорэтана или от глубины хлорирования (отношения количества поглощенного хлора к количеству исходного дихлорэтана, $\beta = n_{Cl_2}/n_{ДХЭ,0}$). Такие данные получают в полупериодическом барботажном реакторе, изображенном на рис. 38, *а*. Хлор подают из баллона через маностат (см. рис. 8), замеряя его расход реометром (см. рис. 10). Образующийся хлороводород поглощают в склянках Тищенко, заполненных водой (рис. 36, *б*). В качестве источника света используют лампу накаливания мощностью 300 Вт, которую располагают на расстоянии 5—10 мм от средней части реактора. Температуру в реакторе поддерживают в интервале 70—80 °С, регулируя ее изменением расстояния между реактором и лампой. В этих условиях скорость хлорирования достаточно высока и при объемных скоростях подачи хлора 1—5 мин$^{-1}$ весь подаваемый хлор вступает в реакцию.

В реактор загружают отмеренное количество дихлорэтана, включают лампу накаливания и начинают подачу хлора с заданной скоростью. Через определенные промежутки времени отбирают пробы объемом 1—2 мл на анализ. Пробу в делительной воронке промывают равными объемами водного раствора карбоната натрия и холодной воды. Органический слой

сушат безводным хлоридом кальция и анализируют на содержание всех замещенных хлорэтанов. Продолжительность опыта, расход хлора и интервалы отбора проб выбирают, исходя из конечной глубины хлорирования $\beta=3\div3{,}5$, общего числа отобранных проб 8—12 и полного превращения поступающего в реактор хлора. По результатам анализа отобранных проб рассчитывают количество непревращенного дихлорэтана при различных значениях β (см. разд. 4.3.3). По полученной зависимости подбирают уравнение селективности и его параметры (отношения констант скорости последовательных стадий реакции (6.23) см. разд. 4.3.3).

Полученное уравнение селективности используют для выбора значения β, обеспечивающего наилучшие условия для выделения из реакционной массы трихлорэтана ректификацией. Для препаративного синтеза трихлорэтана в описанных выше условиях хлорируют дихлорэтан до выбранного значения β. По достижении заданного значения β выключают подачу хлора, отсоединяют линию подачи хлора от реактора и отключают источник излучения. Растворенный в реакционной массе хлороводород отдувают азотом или воздухом, содержимое реактора охлаждают до комнатной температуры, выгружают и перегоняют на ректификационной колонке, отбирая фракцию 112,5—114,5 °C. По результатам ГЖХ-анализа и определения физических констант характеризуют чистоту выделенного продукта. Рассчитывают материальный баланс опыта.

Варианты индивидуальных заданий: получить уравнение, описывающее состав продуктов в зависимости от глубины хлорирования β, и найти значения отношений констант скорости последовательных стадий реакции (6.23); найти оптимальное значение β для синтеза трихлорэтана и выделить из реакционной массы трихлорэтан.

Анализ продуктов хлорирования

Анализ продуктов хлорирования 1,2-дихлорэтана проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1000×4
Температура колонки, °C	90
Твердая фаза — хроматон N, размер частиц, мм	0,2—0,4
Жидкая фаза — апиезон L, % (масс.)	15
Температура испарителя, °C	250
Ток детектора, мА	100
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	25

6.2.3. Получение 1,2-дихлорэтана

1,2-Дихлорэтан получают хлорированием этилена при 40—80 °C в жидкой фазе в среде продукта реакции в присутствии

небольших количеств хлорного железа:

$$CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCH_2Cl. \qquad (6.24)$$

Побочно образуется незначительное количество продуктов дальнейшего хлорирования дихлорэтана:

$$CH_2ClCH_2Cl + Cl_2 \longrightarrow CH_2ClCHCl_2 + HCl. \qquad (6.25)$$

Реакцию проводят в полупериодическом барботажном реакторе (рис. 68), который отличается от изображенных на рис. 38 устройством барботера. Барботер *1* (рис. 68) обеспечивает смешение и совместное растворение газов в реакционной массе. Перед началом опыта в реактор загружают до 0,3—0,5 его объема дихлорэтан и хлорное железо в количестве $0{,}02\div0{,}03$ моль/л и включают подачу этилена и хлора. При объемной скорости подачи смеси газов 5—15 мин$^{-1}$ обеспечивается практически полное растворение этилена и хлора, которые быстро взаимодействуют в растворе с образованием дихлорэтана по реакции (6.24). Суммарный расход газов устанавливают в указанных пределах объемной скорости подачи. Для обеспечения более глубокой конверсии хлора этилен подают в 5%-м избытке по отношению к стехиометрическому. По достижении температуры реакционной массы 45 °C осторожно подают воду в рубашку реактора. Скорость подачи воды регулируют таким образом, чтобы в реакторе стабильно поддерживалась температура около 40 °C. На протяжении всего эксперимента строго следят за поддержанием заданного расхода газов. Опыт продолжают до увеличения объема жидкости в реакторе на 40—50%. По окончании опыта вначале отключают подачу хлора, а затем этилена и сразу отсоединяют газовые линии от реактора для предотвращения засасывания реакционной массы в эти линии. Отключают подачу воды в рубашку реактора, выгружают реакционную массу, измеряют ее количество и анализируют на содержание продуктов более глубокого хлорирования с помощью ГЖХ. Рассчитывают материальный баланс опыта.

Для выделения продукта реакции реакционную массу переливают в делительную воронку, последовательно промывают поло-

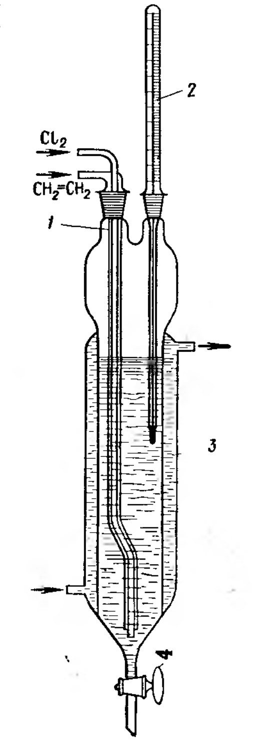


Рис. 68. Реактор для синтеза 1,2-дихлорэтана:
1 — барботер; *2* — термометр; *3* — рубашка; *4* — кран

виной объема холодной воды, 5%-м раствором NaOH и еще раз водой. Дихлорэтан отделяют от воды, сушат над безводным хлоридом кальция не менее 2 ч и перегоняют на ректификационной колонке (см. рис. 17). Определяют массу полученного дихлорэтана, показатель преломления, плотность и наличие примесей (разд. 2.7 и 2.8).

Варианты индивидуальных заданий: рассчитать материальный баланс, выход дихлорэтана по хлору и селективность реакции (6.24); исследовать влияние на селективность реакции (6.24) количества добавляемого хлорного железа; выделить дихлорэтан ректификацией и охарактеризовать его качество.

6.2.4. Получение толуиловых кислот окислением ксилолов

Молекулярный кислород в жидкой фазе при катализе солями кобальта (ацетат, стеарат и др.) и температуре 100—140 °C окисляет ксилолы в соответствующие толуиловые кислоты:

$$C_6H_4(CH_3)_2 \xrightarrow{O_2} CH_3C_6H_4CH_2OOH \xrightarrow[-H_2O]{O_2} CH_3C_6H_4CHO \xrightarrow{O_2}$$

$$\longrightarrow CH_3C_6H_4C(=O)OOH \xrightarrow{C_6H_4CH_3CHO} 2\,CH_3C_6H_4C(=O)OH \qquad (6.26)$$

Скорости превращения промежуточных продуктов окисления достаточно велики и их стационарные концентрации в реакционной массе в процессе окисления незначительны.

Реакцию (6.26) проводят в полупериодическом колонном барботажном реакторе (см. рис. 38, *а* или *б*) или в реакторе с мешалкой (см. рис. 37). Кислород и азот подают в реактор из баллонов через маностаты и реометры (см. рис. 8, 10). При использовании реактора с мешалкой (см. рис. 37) его снабжают такой же насадкой для улавливания образующейся в процессе окисления воды, как и колонные барботажные реакторы (см. рис. 38, *а* и *б*).

Для проведения кинетического эксперимента в сухой чистый реактор через воронку, вставленную на место термометра, загружают *о*-ксилол и катализатор. Для устранения потерь катализатора вначале в реактор загружают только половину объема ксилола, затем загружают навеску катализатора и остатком ксилола смывают частички катализатора, прилипшие к поверхности воронки и реактора. Устанавливают термометр, включают подачу азота в реактор, мешалку с заданным числом оборотов при использовании реактора (см. рис. 37), подачу воды в обратный холодильник и обогрев реактора. По достижении в реакторе заданной температуры включают подачу кислорода и прекращают подачу азота или устанавливают его расход на заданном уровне. Момент включения подачи кислорода принимают за начало опыта. Через фиксированные промежутки времени в предварительно взвешенные колбы отбирают пробы реакционной массы (по 0,2—0,4 г) для анализа на содержание толуиловой кислоты титрованием щелочью (см. разд. 2.10.2). Перед отбором проб отводную трубку с краном *7* (см. рис. 38, *а*, *б*) продувают воздухом при помощи резиновой груши. Из реактора (см. рис. 37) пробу отбирают пипеткой.

При окислении *п*-ксилола в ходе реакции выпадает мелкодисперсный осадок *п*-толуиловой кислоты, что может вызвать некоторые трудности при отборе проб и забивание барботера при глубокой конверсии. По результатам анализа получают зависимость концентрации толуиловой кислоты в реакционной массе от времени. Дополнительно за скоростью реакции следят по количеству накопившейся воды в ловушке *4* (см. рис. 38).

Исследованию кинетики реакции во всех случаях должна предшествовать серия экспериментов по определению условий протекания процесса в кинетической области. С этой целью в условиях максимальной скорости химической реакции (максимум температуры и концентрации катализатора) ставят серию из четырех-пяти экспериментов с различной скоростью подачи кислорода в барботажный реактор (см. рис. 38) или с различным числом оборотов мешалки в реакторе (см. рис. 37). По полученным результатам строят зависимость скорости реакции от скорости подачи газа или от числа оборотов мешалки. Область независимости скорости реакции от условий массообмена соответствует кинетической. Внутри этого интервала выбирают скорость подачи газа или число оборотов мешалки и фиксируют это значение во всех последующих кинетических экспериментах.

Для построения кинетической модели проводят серии экспериментов с варьированием концентрации катализатора в интервале 0,001—0,01 моль/л, 100—140 °C и парциального давления кислорода в кислород-азотной смеси, подаваемой на окисление.

Для выделения продукта окисления реакционные массы от всех серий опытов объединяют, охлаждают до 10—15 °C и выпавшие кристаллы кислоты отделяют на воронке Бюхнера. Кислоту перекристаллизовывают из воды, сушат и определяют кислотное число и температуру плавления.

Варианты индивидуальных заданий: найти кинетическую область протекания процесса в барботажном реакторе или в реакторе с мешалкой; найти зависимость скорости реакции от концентрации катализатора, от температуры и от парциального давления кислорода; выделить и охарактеризовать продукт окисления.

6.2.5. Синтез терефталевой кислоты

Окисление *п*-ксилола кислородом воздуха в растворе ледяной уксусной кислоты при катализе ацетатом кобальта и бромидом натрия приводит к образованию терефталевой кислоты:

$$CH_3-C_6H_4-CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{O_2} CH_3-C_6H_4-COOH \xrightarrow[-H_2O]{O_2} HOOC-C_6H_4-COOH \qquad (6.27)$$

Окисление *п*-ксилола кислородом или кислород-азотной смесью проводят в барботажной колонке (см. рис. 38, *а* или *б*) или в реакторе с мешалкой (см. рис. 37) при 75—95 °С. Особенностью реакции является стадийное образование продуктов — окисление *п*-толуиловой кислоты не начинается до полного расходования исходного *п*-ксилола. Терефталевая кислота практически не растворяется в уксусной кислоте при 75—95 °С и начало ее образования можно фиксировать по выпадению осадка, если проводить опыт в условиях полной растворимости промежуточно образующейся *п*-толуиловой кислоты. Зависимость ее растворимости в уксусной кислоте от температуры приведена на рис. 69.

Эксперименты проводят в условиях полной растворимости *п*-толуиловой кислоты при температуре опыта в реакционной массе и мольном соотношении ацетатов кобальта и натрия 1 : 1. Концентрацию катализатора выбирают в интервале 0,08—0,25 моль/л. Для оценки скорости процесса фиксируют время начала выпадения терефталевой кислоты. Для синтеза терефталевой кислоты процесс продолжают еще столько же времени, сколько прошло с начала окисления. Затем горячую реакционную массу выгружают и выпавшие кристаллы терефталевой кислоты выделяют из горячей реакционной массы отсасыванием на воронке Бюхнера.

Внимание! Все операции с реакционной массой проводить осторожно в резиновых перчатках и под тягой.

Кристаллы промывают одной третью объема уксусной кислоты и фильтрат переливают в перегонную колбу. Осадок на фильтре тщательно промывают дистиллированной водой, отжимают от воды, сушат между несколькими слоями фильтровальной бумаги и определяют массу и кислотное число (см. разд. 2.10.2).

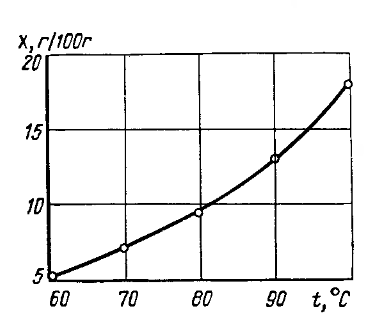


Рис. 69. Зависимость растворимости *X* *п*-толуиловой кислоты в уксусной кислоте от температуры

Для выделения *п*-толуиловой кислоты из фильтрата отгоняют уксусную кислоту на водяной бане с температурой 80 °С и при остаточном давлении 5,3—6,7 кПа (40—50 мм рт. ст.). Осадок промывают дистиллированной водой для удаления катализатора, сушат между несколькими слоями фильтровальной бумаги, определяют массу, кислотное число и температуру плавления. По результатам синтеза составляют материальный баланс и рассчитывают выходы продуктов.

Варианты индивидуальных заданий: синтезировать терефталевую кислоту и рассчитать материальный баланс опыта; по зависимости времени начала выпадения терефталевой кислоты от скорости подачи кислорода или от числа оборотов мешалки найти кинетическую область протекания процесса; по зависимости времени начала выпадения терефталевой кислоты от парциального давления кислорода в кинетической области оценить порядок реакции по кислороду; по зависимости времени начала выпадения терефталевой кислоты от температуры оценить значение энергии активации.

6.2.6. Окисление изопропилбензола в гидропероксид

Молекулярный кислород окисляет изопропилбензол в жидкой фазе при 100—120 °С в соответствующий гидропероксид:

$$PhCH(CH_3)_2 + O_2 \longrightarrow PhC(CH_3)_2OOH. \qquad (6.28)$$

Реакция протекает по радикально-цепному механизму. Основными побочными продуктами являются ацетофенон и диметилфенилкарбинол, которые образуются в результате дальнейших превращений гидропероксида изопропилбензола и гидропероксидного радикала:

$$PhC(CH_3)_2OOH \xrightarrow{+PhCH(CH_3)_2} PhC(CH_3)_2OH + PhC(CH_3)_2O^{\bullet}$$

$$PhC(CH_3)_2OO^{\bullet} \longrightarrow PhC(=O)CH_3 + CH_3O^{\bullet}$$

Присутствие кислых примесей в реакционной массе приводит к разложению гидропероксида с образованием ацетона и фенола. Последний ингибирует основную реакцию окисления (6.28). Для нейтрализации кислых примесей, образование которых возможно в процессе окисления, процесс ведут в присутствии щелочных добавок ($CaCO_3$, Na_2CO_3 и др.).

Реакцию окисления проводят в барботажном колонном реакторе (см. рис. 38, *а* или *б*) или в реакторе с мешалкой (см. рис. 37). В качестве газа-окислителя используют воздух, кислород или смеси азота и кислорода различного состава. В последнем случае перед барботером реактора смешивают два газовых потока, замеряя расход каждого из них реометром.

В сухой чистый реактор загружают изопропилбензол и 1% (масс.) сухого карбоната натрия, включают подачу газа, мешалку при использовании реактора (см. рис. 37) и доводят температуру реакционной массы до заданной, но не выше 120 °С. Во избежание взрывного разложения гидропероксида. Объемную скорость подачи газа устанавливают в интервале 5—15 $мин^{-1}$. По достижении заданной температуры и установления расхода газа в реактор вносят 10% (об.) 20%-го раствора гидропероксида для снятия индукционного периода и инициирования реакции (6.28). Этот момент принимают за начало реакции и сразу же отбирают первую пробу на анализ реакционной массы на содержание гидропероксида. Перед отбором проб трубку пробоотборника с краном продувают воздухом при помощи резиновой груши. Пробу объемом около 1 мл взвешивают и титруют на содержание гидропероксида (см. разд. 2.13). По достижении концентрации гидропероксида ~20% (масс.) окисление следует прекратить во избежание взрывного разложения гидропероксида. По результатам анализа рассчитывают концентрацию гидропероксида в реакционной массе и строят ее зависимость от времени.

Варианты индивидуальных заданий: найти кинетическую область протекания процесса окисления по зависимости скорости реакции от парциального давления кислорода, определить порядок реакции (6.28) по кислороду и найти зависимость скорости окисления от температуры.

6.2.7. Разложение гидропероксида изопропилбензола на фенол и ацетон

Гидропероксид изопропилбензола распадается при катализе сильными минеральными кислотами [0,05—1,0% (масс.) H_2SO_4] с образованием фенола и ацетона:

$$PhC(CH_3)_2OOH \rightarrow PhOH + CH_3COCH_3. \quad (6.29)$$

Реакция сопровождается выделением большого количества тепла (около 300 кДж/моль). Скорость реакции достаточно высока и при концентрации серной кислоты 0,1% (масс.) и 50 °С полное превращение достигается за 2—3 мин. Основные побочные процессы связаны с кислотно-каталитическими реакциями примесей, содержащихся в исходном гидропероксиде:

$$PhC(OH)(CH_3)_2 \rightarrow PhC(CH_3)=CH_2 + H_2O$$
$$PhC(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{+PhOH} PhC(CH_3)_2C_6H_4OH \quad (6.30)$$

и с кислотно-каталитической конденсацией ацетона:

$$2CH_3COCH_3 \rightarrow (CH_3)_2C(OH)CH_2COCH_3 \xrightarrow{-H_2O} (CH_3)_2C{=}CHCOCH_3 \quad (6.31)$$

Реакцию разложения гидропероксида проводят в полупериодическом реакторе (см. рис. 36, *а*). В реактор загружают изопропилбензол в количестве 0,5 объема на объем раствора гидропероксида, предназначенного для разложения, и серную кислоту в количестве 0,15—0,3% (масс.) по отношению к изопропилбензолу. Включают мешалку и термостатируют реактор при 50 °С. По достижении в реакторе заданной температуры и при энергичном перемешивании к раствору серной кислоты в изопропилбензоле из капельной воронки осторожно прибавляют 100 мл 15%-го раствора гидропероксида изопропилбензола. Методика синтеза гидропероксида описана в разд. 6.2.6.

Раствор гидропероксида нужной концентрации готовят из оксидата, полученного на стадии окисления изопропилбензола, и чистого изопропилбензола. Скорость прикапывания раствора гидропероксида устанавливают таким образом, чтобы не допускать перегревания реакционной массы выше заданной температуры. После добавления всего количества гидропероксида реакционную массу анализируют титрованием на содержание гидропероксида (см. разд. 2.12). При неполной конверсии добавляют еще 0,05% (масс.) серной кислоты по отношению к реакционной массе.

По окончании разложения гидропероксида содержимое реактора охлаждают до комнатной температуры, определяют объем, массу и анализируют на содержание фенола и ацетона. По результатам анализа рассчитывают выход продуктов и селективность реакции (6.29).

Варианты индивидуальных заданий: определить значения выходов фенола и ацетона при заданной температуре или при заданной начальной концентрации гидропероксида.

Анализ реакционной массы на содержание фенола

Анализ проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Для расшифровки хроматограмм используют метод внутреннего стандарта. Предварительно проводят калибровку хроматографа и строят калибровочный график (см. разд. 2.6).

Для анализа берут 5 мл реакционной массы, нейтрализуют карбонатом натрия безводным (кальцинированной содой) и готовят две одинаковые пробы смешением 1 мл нейтрализованной реакционной массы и 1 мл 10%-го раствора бензилхлорида в изопропилбензоле. Реактивы дозируют микропипеткой с ценой деления 0,01 мл. Каждую пробу хроматографируют два раза и вычисляют среднее значение отношения площади пика фенола ($S_ф$, $мм^2$) к площади пика бензилхлорида ($S_{бх}$, $мм^2$). По калибровочному графику находят концентрацию фенола в реакционной массе.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1000×4
Твердая фаза — хроматон N-AW-DMCS, размер частиц, мм	0,16—0,20
Жидкая фаза, % (масс.)	
полиэтиленгликольадипинат	15
фосфорная кислота	3
Температура, °С	
термостата	130
испарителя	200

Скорость, мл/мин

газа-носителя (гелия)	50
водорода	40
воздуха	400
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мин	10

Остальные параметры хроматографического анализа подбирают в процессе опыта.

Анализ реакционной массы на содержание ацетона

В две конические колбы вместимостью 250 мл с притертыми пробками наливают по 50 мл 0,5 *М* раствора хлороводородного гидроксиламина, прибавляют по 5 капель индикатора (бромфенолового синего) и нейтрализуют 0,1 *М* раствором гидроксида натрия до появления синей окраски раствора. К приготовленным таким образом оксимирующим растворам добавляют пипеткой по 2 мл реакционной массы, закрывают пробками, встряхивают в течение 20 мин и выделившуюся хлороводородную кислоту оттитровывают 0,1 *М* NaOH также до появления синей окраски.

Параллельно определяют количество 0,1 *М* NaOH, необходимое для нейтрализации серной кислоты, содержащейся в 2 мл реакционной массы (холостой опыт). Для этого в коническую колбу вместимостью 250 мл с притертой пробкой наливают 50 мл дистиллированной воды, 5 капель индикатора (бромфенолового синего) и 2 мл реакционной массы и при встряхивании нейтрализуют 0,1 *М* NaOH до появления синей окраски раствора. Интенсивность окраски растворов при всех титрованиях должна быть одинаковой.

Содержание ацетона (X, г) в 1 мл реакционной массы вычисляют по формуле:

$$X = [a - (b + c)K \cdot 0{,}00695]/V,$$

где a — объем 0,1 *М* NaOH, пошедший на титрование пробы с ацетоном, мл; b — объем 0,1 *М* NaOH, пошедший на титрование раствора хлороводородного гидроксиламина, мл; c — объем 0,1 *М* NaOH, пошедший на нейтрализацию 2 мл реакционной массы, мл; K — поправка на 0,1 *М* NaOH; 0,00695 — число граммов ацетона, соответствующее 1 мл 0,1 *М* NaOH; V — объем реакционной массы, взятый на анализ, мл.

6.2.8. Алкилирование бензола олефинами

Алкилирование бензола олефинами при катализе комплексом на основе хлорида алюминия протекает по следующей схеме:

$$C_6H_6 \xrightarrow{+C_2H_4} C_6H_5C_2H_5 \xrightarrow{+C_2H_4} C_6H_4(C_2H_5)_2 \xrightarrow{+C_2H_4} C_6H_3(C_2H_5)_3 \longrightarrow \text{и т. д.} \quad (6.32)$$

$$C_6H_4(C_2H_5)_2 + C_6H_6 \rightleftarrows 2C_6H_5C_2H_5 \quad (6.33)$$

Целевым продуктом алкилирования является, как правило, моноалкилбензол, выход которого зависит от мольного отношения количества превращенного олефина к бензолу (β). При 50—70 °С и используемых количеств катализаторного комплекса реакция (6.33) протекает с высокой скоростью и состав продуктов при заданном β определяется равновесием (6.33). Реакцию проводят в барботажном колонном реакторе (см. рис. 38) или в реакторе с мешалкой (см. рис. 37). Этилен

(пропилен) подают из баллона или газометра, замеряя расход реометром и количество поданного газа газовыми часами или по уровню жидкости в газометре. На выходе из реактора после обратного холодильника устанавливают склянку Тищенко с водой для контроля проскока газа через реактор. В реактор загружают сухой бензол и комплекс хлорида алюминия в количестве 25% (об.) по отношению к исходному бензолу. Включают мешалку или подачу азота в колонном реакторе и термостатируют реактор при заданной температуре (50—60 °С).

По достижении в реакторе заданной температуры прекращают подачу азота и включают подачу этилена (пропилена). Момент включения подачи олефина принимают за начало опыта. Регулируют скорость подачи олефина таким образом, чтобы в течение всего опыта поддерживалось равенство между скоростями подачи и поглощения олефина, что контролируют по прохождению остаточного газа через склянку Тищенко на выходе из реактора (один пузырек газа через каждые 3—5 с). При хорошем перемешивании в реакторе с мешалкой проскока газа может не быть. В этом случае расход газа устанавливают из расчета продолжительности эксперимента 4—5 ч и заданного конечного значения β в интервале 0,2÷0,5.

В ходе опыта отбирают 7—10 проб по 2 мл реакционной массы на анализ. Перед отбором пробы пробоотборник с краном продувают воздухом с помощью резиновой груши. Пробу отбирают в градуированную делительную воронку на 10—15 мл, отделяют от катализаторного комплекса, промывают равными объемами 5%-й HCl и воды. Органический слой сливают в колбу, сушат над безводным хлоридом кальция и анализируют с помощью ГЖХ. По результатам анализа получают зависимости концентраций бензола, этилбензола и диэтилбензола в реакционной массе от мольного отношения количества превращенного олефина к бензолу (β). Рассчитывают значения константы равновесия (6.33) при различных β.

По достижении заданного конечного значения β выключают обогрев реактора, подачу олефина и линию олефина отсоединяют от барботера для предотвращения засасывания реакционной массы в газовую линию. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отделяют от катализаторного комплекса, переливают в делительную воронку и обрабатывают последовательно равными объемами 5%-й HCl и H_2O. Органический слой переливают в чистую колбу, сушат над безводным хлоридом кальция и перегоняют.

При ректификации выделяют следующие фракции: до 78 °С — азеотропная смесь бензола с водой (при хорошей сушке эта фракция практически отсутствует); 78—81 °С — бензол; 81—135 °С — промежуточная фракция (бензол, этилбензол); 135—137 °С — этилбензол; выше 137 °С — полиалкилбензолы. Определяют массу и показатель преломления этилбензола, составляют материальный баланс ректификации.

Варианты индивидуальных заданий: получить зависимость состава продуктов от мольного отношения количества превращенного олефина к бензолу при заданной температуре, выделить моноалкилбензол и рассчитать значение константы равновесия (6.33).

Анализ продуктов реакции

Реакционную массу анализируют на хроматографе с детектором по теплопроводности. При расшифровке хроматограмм используют метод нормировки с поправочными коэффициентами. Для определения поправочных коэффициентов в качестве стандартного вещества используют этилбензол (см. разд. 2.6).

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	2000×4
Твердая фаза — хроматон N, размер частиц, мм	0,20—0,25
Жидкая фаза — апиезон L, % (масс.)	15
Температура, °С	
колонки	100
испарителя	250
Ток детектора, мА	100
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	40
Скорость диаграммной ленты, мм/мин	10

Остальные параметры хроматографического анализа подбирают в процессе подготовки прибора к работе.

Приготовление катализаторного комплекса

Катализаторный комплекс на основе хлорида алюминия получают в реакторе, изображенном на рис. 37. Необходимый для синтеза хлороводород получают на установке рис. 42, которую через систему осушки подключают к барботеру реактора рис. 37.

В генератор хлороводорода наливают 150 мл концентрированной хлороводородной кислоты ($d_4^{20}=1,198$), а в капельную воронку — 50 мл концентрированной серной ($d_4^{20}=1,836$).

Внимание! Кран *3* должен быть плотно закрыт!

Через систему осушки и барботер в реактор подают азот, вставляют на место термометра воронку и загружают в реактор 40 г хлорида алюминия (свежевозогнанного или марки чда), 106 г (1 моль) этилбензола или соответствующее количество изопропилбензола. При взвешивании и загрузке хлорида алюминия в реактор добиваются минимального времени контакта с воздухом.

Устанавливают на место термометр, подают воду в обратный холодильник, включают механическую мешалку и обогрев реактора. Число оборотов механической мешалки регулируют таким образом, чтобы хлорид алюминия не оседал на дно колбы. После этого прекращают подачу азота и включают подачу хлороводорода. Для этого уравнительную линию соединяют с капельной воронкой *2* (см. рис. 42), открывают полностью кран *3* и, осторожно приоткрывая кран капельной воронки, по каплям приливают серную кислоту к хлороводородной с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки газа, проходящие через склянку Тищенко *4*.

Поднимают температуру в реакторе до 60 °С и при этой температуре продолжают реакцию до полного растворения хлорида алюминия. После растворения прекращают подачу хлороводорода и отсоединяют барботер от реактора. Горло для барботера закрывают стеклянной пробкой. Нагревание

и перемешивание реакционной массы продолжают еще в течение 30 мин. Затем выключают и убирают электронагреватель. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, переливают в делительную воронку и дают ей хорошо отстояться. Каталзаторный комплекс сливают в сухую чистую колбу, закрывают пробкой, надевают на пробку и горло резиновый напальчник и хранят в темном месте.

6.2.9. Алкилирование фенола изобутиленом

Алкилирование фенола изобутиленом при катализе сильными минеральными кислотами или катионообменными смолами приводит к образованию следующих продуктов:

$C_6H_5OH + CH_2=C(CH_3)_2 \rightarrow$ 2-$C(CH_3)_3$-фенол (OH, $C(CH_3)_3$); $C_6H_5OC(CH_3)_3$; 4-$(CH_3)_3C$-фенол (OH) $\rightarrow$ 2,4-ди-$C(CH_3)_3$-фенол ($(CH_3)_3C$, OH, $C(CH_3)_3$) (6.34)

Кроме того, образуется незначительное количество 2,6-ди-*трет*-бутилфенола и при увеличении мольного отношения (β) превращенного олефина к фенолу свыше 1,6÷1,8 заметно образование триалкилфенола.

Кинетику реакции (6.34) исследуют в реакторе с мешалкой, изображенном на рис. 37. Изобутилен подают из баллона или газометра, измеряя скорость его подачи реометром. Второй реометр подключают к выходу газа из реактора для измерения расхода непревращенного изобутилена. В реактор загружают фенол и катионит КУ-2 в количестве 15—30% (масс.) по отношению к фенолу. Катионит предварительно переводят в водородную форму и обезвоживают (см. ниже). Включают обогрев и после расплавления фенола — мешалку. По достижении заданной температуры реакции (70—100 °С) включают подачу изобутилена и постепенно увеличивают число оборотов мешалки, фиксируя при этом разницу в показаниях реометров на входе и на выходе из реактора. Число оборотов мешалки, при котором достигается максимальная разница в показаниях реометров, гарантирует переход в кинетическую область. С этого момента начинают отсчет времени и отбирают первую пробу реакционной массы на анализ с помощью ГЖХ. Пробу взвешивают и растворяют в известном количестве этанола. Расход изобутилена на входе в реактор устанавливают таким, чтобы конверсия его за проход через реактор составляла 70—80%. Продолжительность реакции и интервал отбора проб рассчитывают, исходя из количества проб (8—10) и заданного значения β (1,0÷1,5).

По результатам анализа получают зависимости концентраций фенола и алкилфенолов от времени и от текущего значения β. Достоверность полученных результатов проверяют с использованием соотношений материального баланса (см. разд. 4.2). По полученным данным подбирают кинетическую модель реакции (6.34), константы скорости отдельных стадий и их соотношения (см. разд. 4.3).

Для синтеза *п-трет*-бутилфенола алкилирование проводят до значения β, обеспечивающего наилучшие условия для выделения его перегонкой. После окончания подачи изобутилена реакционную массу перемешивают еще в течение 10 мин при температуре опыта, затем охлаждают до 60 °С и быстро фильтруют на воронке Бюхнера при отсасывании водоструйным насосом. Фильтрат перегоняют в вакууме, отбирая фракции: фенольную до 120 °С (100 мм рт. ст.) *трет*-бутилфенольную (120—145 °С, 7 мм), полиалкилфенольную со следами *трет*-бутилового эфира (кубовый остаток). Фракции анализируют с помощью ГЖХ и рассчитывают материальный баланс опыта.

Для получения *п-трет*-бутилфенола более высокой степени чистоты *трет*-бутилфенольную фракцию перекристаллизовывают из лигроина, не содержащего ароматических углеводородов. Определяют температуру плавления и степень чистоты *п-трет*-бутилфенола с помощью ГЖХ.

Варианты индивидуальных заданий: получить зависимости состава реакционной массы от времени и от текущего значения β при заданных температуре и количестве катализатора; по экспериментальным данным построить кинетическую модель реакции и подобрать значения ее параметров; получить зависимость скорости реакции от температуры; выделить *п-трет*-бутилфенол из реакционной массы и рассчитать материальный баланс.

Подготовка катионита КУ-2 для алкилирования

Для перевода в кислую форму 50 г катионита КУ-2 помещают в колонку, снабженную сливным краном в нижней части. Слой катионита заливают при комнатной температуре 10%-м раствором хлороводородной или серной кислоты так, чтобы уровень кислоты был выше уровня катионита на 15—20 мм. Затем открывают кран и пропускают через колонку 400—500 мл 10%-й кислоты со скоростью 60 мл/ч. Обработку катионита продолжают до тех пор, пока концентрация кислоты, проходящей через слой катионита, не станет постоянной.

По окончании обработки катионит промывают в делительной воронке дистиллированной водой до тех пор, пока вода, вытекающая из воронки, не будет иметь нейтральную реакцию на метиловый оранжевый.

После окончания промывки катионит высыпают на фильтровальную бумагу, вначале сушат между несколькими слоями фильтровальной бумаги, а затем в сушильном шкафу при 105—110 °С до постоянной массы. Высушенный катионит хранят в стеклянном сосуде с плотно закрытой крышкой (пробкой).

Количественной характеристикой каталитической активности полученного катионита является его статическая объемная емкость (СОЕ), которую

определяют следующим образом. В колбу с притертой пробкой емкостью 200 мл берут навеску сухого катионита (1 г), взвешенную с точностью до 0,01 г, и добавляют 100 мл 0,1 *М* NaOH. Колбу закрывают и оставляют стоять не менее 10 ч. В течение этого времени содержимое колбы несколько раз осторожно встряхивают. Затем отбирают пипеткой 25 мл раствора и титруют 0,1 М раствора HCl в присутствии метилового оранжевого.

Рассчитывают СОЕ (ммоль экв/г) по формуле:

$$\text{СОЕ} = n\,(VNk - V_1N_1k_1)/g,$$

где n — отношение общего объема анализируемого раствора к объему, взятому на анализ; V — объем раствора, взятого на анализ. мл; V_1 — объем 0,1 *М* HCl, пошедший на титрование, мл; N и N_1 — молярность растворов NaOH и HCl соответственно; k и k_1 — поправочные коэффициенты к молярностям растворов NaOH и HCl соответственно; g — масса катионита, взятая на анализ, г.

Статическая емкость хорошо обработанного свежего катионита КУ-2 должна быть в пределах 4,8—5,1 ммоль экв/г по гидроксиду натрия.

Анализ реакционной массы

Анализ реакционной массы проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Для расшифровки хроматограмм используют метод внутреннего стандарта (см. разд. 2.6). В качестве внутреннего стандарта берут *п*-крезол.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1500×3
Твердая фаза — диатомитовый кирпич, размер частиц, мм	0,15÷0,25
Жидкая фаза — смесь ВНИИНП-300 А, % (масс.)	5
Полиэтиленгликольадипинат, % (масс.)	2
Температура колонки, °С	160
Газ-носитель — азот	

Время анализа — 15 мин. Остальные параметры хроматографического анализа подбирают в процессе работы.

6.2.10. Сернокислотная гидратация пропилена

Сернокислотную гидратацию олефинов с целью получения спиртов проводят в две стадии. На первой стадии образуются соответствующие алкилсульфаты:

$$H_2SO_4 \underset{}{\overset{+CH_3CH=CH_2}{\rightleftarrows}} (CH_3)_2\,CHOSO_3H \overset{+CH_3CH=CH_2}{\rightleftarrows} [(CH_3)_2\,CHO]_2\,SO_2. \qquad (6.35)$$

На второй стадии алкилсульфаты гидролизуют с получением спирта:

$$(CH_3)_2\,CHOSO_3H + H_2O \rightleftarrows (CH_3)_2\,CHOH + H_2SO_4. \qquad (6.36)$$

В качестве побочного продукта образуется соответствующий диалкиловый эфир:

$$(CH_3)_2\,CHOSO_3H + (CH_3)_2\,CHOH \longrightarrow (CH_3)_2CHOCH\,(CH_3)_2 + H_2SO_4. \qquad (6.37)$$

Образование алкилсульфатов проводят при 20 °C в колонном барботажном реакторе, изображенном на рис. 38, *а* или *б* и снабженном рубашкой для термостатирования. Пропилен подают из баллона, измеряя его расход реометром. Другой реометр присоединяют к выходу из реактора для измерения расхода непоглощенного пропилена (вместо реометров можно использовать газовые часы). В реактор загружают серную кислоту с концентрацией в интервале 85—95% (масс.) и включают подачу пропилена. Замеряют его расход до и после реактора по реометрам в течение всего эксперимента. По показаниям реометров или газовых часов измеряют количество поглощенного пропилена. Процесс заканчивают по достижении мольного отношения поглощенного пропилена к серной кислоте 1 : 1. Линию пропилена сразу же отсоединяют от барботера для предотвращения засасывания в нее реакционной массы. Продукты реакции выливают в мерный цилиндр и определяют их объем.

Внимание! Продукты сульфатирования необходимо гидролизовать в день их получения.

Гидролиз продуктов реакции проводят в колбе с обратным холодильником. Из этой же колбы после завершения гидролиза отгоняют продукты реакции. В реактор гидролиза загружают воду, объем которой составляет 1,3÷3,0 объема реакционной массы, полученной на первой стадии. Затем осторожно приливают реакционную массу из мерного цилиндра.

Внимание! Происходит разогрев реакционной массы!

В реактор опускают несколько небольших кусочков керамики, присоединяют обратный холодильник, включают обогрев и кипятят реакционную массу в течение 30 мин. Затем обратный холодильник заменяют насадкой с прямым холодильником и отгоняют фракцию, кипящую до 95 °C.

Определяют массу отогнанной смеси, анализируют ее состав с помощью ГЖХ и рассчитывают материальный баланс обеих стадий. Рассчитывают выход продуктов и селективность реакций по пропилену.

Для получения уравнения селективности второй стадии проводят несколько экспериментов с различными соотношениями воды к моноалкилсульфату.

Для выделения изопропанола отогнанную после гидролиза фракцию переливают в колбу Клайзена, добавляют к ней хлорид натрия [30% (масс.)] и перегоняют (см. разд. 2.5). Отбирают головную фракцию, выкипающую до 80 °C (эфир), и фракцию изопропанола с $T_{кип}=80\div84$ °C. Определяют массу полученного изопропанола, показатель преломления (см. разд. 2.8) и рассчитывают выход спирта на поглощенный пропилен.

Варианты индивидуальных заданий: получить уравнение селективности стадии гидролиза моноалкилсульфата; получить зависимость селективности от концентрации серной кислоты на первой стадии; выделить изопропанол и рассчитать материальный баланс стадий (6.35), (6.36) и (6.37).

Анализ продукта реакции

Анализ реакционной массы проводят на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором. Для расшифровки хроматограмм используют метод внутреннего стандарта (см. разд. 2.6). В качестве внутреннего стандарта используют *н*-пропанол.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1000×4
Твердая фаза — хроматон N, размер частиц, мм	0,15—0,35
Жидкая фаза — FFAP	5% (масс.)
Температура колонки, °C	100
Температура испарителя, °C	150
Скорость газа-носителя (азота), мл/мин	60

6.2.11. Дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана в винилиденхлорид

Одним из способов получения винилиденхлорида является щелочное дегидрохлорирование 1,1,2-трихлорэтана:

$$CH_2ClCHCl_2 + NaOH \rightarrow CH_2{=}CCl_2 + NaCl. \qquad (6.38)$$

Реакцию проводят в водно-спиртовом растворе щелочи при 40—50 °C с отгонкой образующегося винилиденхлорида. Побочно образуется незначительное количество продукта замещения:

$$CH_2ClCHCl_2 + NaOH \rightarrow CH_2ClCH(OH)Cl + NaCl \xrightarrow{+NaOH} CH_2ClCHO + NaCl \qquad (6.39)$$

и дальнейшего дегидрохлорирования:

$$CH_2{=}CCl_2 + NaOH \rightarrow CH{\equiv}CCl + NaCl + H_2O. \qquad (6.40)$$

Кроме того, возможна полимеризация образующихся непредельных соединений.

Для синтеза винилиденхлорида по реакции (6.38) используют полупериодический реактор, изображенный на рис. 36, *б*. Вместо обратного холодильника и системы улавливания реактор снабжают дефлегматором или ректификационной колонкой для отгонки образующегося винилиденхлорида. В реактор загружают отмеренный объем 40%-го водного раствора NaOH, разбавленного таким же объемом этанола. Объем загружаемого в реактор раствора щелочи рассчитывают, исходя из 20—30%-го мольного избытка NaOH по отношению к добавляемому в реактор количеству трихлорэтана. Для ингибирования полимеризации в реактор добавляют 0,1% (масс.) гидрохинона. После этого включают мешалку и обогрев реакцион-

ной массы. По достижении заданной температуры (45 °С) в реактор при энергичном перемешивании добавляют из капельной воронки 1,1,2-трихлорэтан со скоростью одна-две капли в секунду. Образующийся винилиденхлорид начинают отбирать только после того, как термометр головки ректификационной колонки будет показывать постоянную температуру при хорошем орошении колонки. Скорость отбора дистиллята регулируют таким образом, чтобы температура пара в головке колонки оставалась постоянной.

После окончания прибавления 1,1,2-трихлорэтана температуру реакционной массы повышают до 50 °С, а отбор винилиденхлорида ведут до достижения температуры верха колонки 32,5 °С. По завершении отгонки определяют массу полученного винилиденхлорида, сушат его хлоридом кальция и определяют показатель преломления (см. разд. 2.8) и бромное число (см. разд. 2.10). По результатам опыта рассчитывают выход и селективность образования винилиденхлорида по трихлорэтану. Рассчитывают материальный баланс опыта.

Индивидуальное задание: синтезировать винилиденхлорид, рассчитать выход продукта и селективность реакции, составить материальный баланс опыта.

6.2.12. Получение дифенилолпропана

Дифенилолпропан [2,2-бис(*п*-гидроксифенил)пропан] синтезируют из фенола и ацетона при катализе кислотами:

$$2\,PhOH + CH_3C(O)CH_3 \longrightarrow HOC_6H_4\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{C}}C_6H_4OH + H_2O \qquad (6.41)$$

Основными побочными продуктами являются 2,2-дифенилолпропан, окись мезитила и высшие фенолы. Высшие фенолы образуются при взаимодействии окиси мезитила с фенолом

$$2CH_3C(O)CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{} \underset{\text{Окись мезитила}}{CH_3C(O)CH{=}C(CH_3)_2} \xrightarrow{+PhOH} \text{Высшие фенолы} \qquad (6.42)$$

В качестве катализатора используют 70—74%-ю серную кислоту с добавкой тиогликолевой кислоты в качестве промотора. При более высокой концентрации серной кислоты начинается побочная реакция сульфирования фенола.

Синтез дифенилолпропана проводят в реакторе, изображенном на рис. 36, *а*, при мольном отношении фенол : ацетон : : серная кислота, равном 1 : 0,5 : 3, с добавкой 0,015 моль тиогликолевой кислоты и 2% (об.) толуола по отношению ко всей реакционной массе. Большой избыток серной кислоты необходим для предотвращения затвердевания реакционной массы, а добавка небольшого количества толуола способствует обра-

зованию более крупных кристаллов дифенилолпропана и тем самым облегчает его выделение и очистку.

В реактор загружают фенол, серную кислоту, толуол и тиогликолевую кислоту. Включают мешалку, обогрев реактора и подают воду в обратный холодильник. По достижении 40 °С увеличивают интенсивность перемешивания и из капельной воронки вводят в реактор требуемое количество ацетона. В ходе подачи ацетона следят за температурой в реакторе, которая не должна превышать 40 °С. При необходимости уменьшают скорость прикапывания ацетона или охлаждают реактор. После добавления всего количества ацетона реактор продолжают термостатировать при 40 °С в течение 30—40 мин и добавляют хлорбензол [20% (об.) по отношению ко всей реакционной массе] для улучшения условий перемешивания. Через час перемешивание прекращают и реакционную массу выливают в стакан, охлаждают до 15 °С, осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают его последовательно пятикратным объемом холодной воды, двухкратным объемом 0,25%-го раствора аммиака и еще раз пятикратным объемом воды. Осадок переносят в термостойкий стакан, приливают такой же объем хлорбензола, сколько было уже введено в реакционную массу, и при осторожном перемешивании стеклянной палочкой нагревают на электроплитке с закрытой спиралью до 100 °С и выдерживают при этой температуре 30 мин.

Внимание! Работу выполнять в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой.

По истечении 30 мин содержимое стакана охлаждают до 15 °С, выпавшие кристаллы дифенилолпропана отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 20 мл холодного хлорбензола. Переносят массу на фильтровальную бумагу и сушат в вакуум-сушильном шкафу при 70 °С. После сушки определяют массу и температуру плавления полученного дифенилолпропана (см. разд. 2.9). Составляют материальный баланс опыта.

6.2.13. Получение пентаэритрита

Пентаэритрит получают конденсацией ацетальдегида с формальдегидом в присутствии щелочных катализаторов (растворов гидроксидов калия, кальция и др.). Процесс протекает в несколько стадий. Первоначально в результате последовательных реакций альдольной конденсации ацетальдегида с формальдегидом образуется триметилолацетальдегид:

$$CH_3CHO + HCHO \xrightarrow{HO^-} HOCH_2CH_2CHO \xrightarrow[+HCHO]{HO^-}$$

$$\longrightarrow (HOCH_2)_2CHCHO \xrightarrow[+HCHO]{HO^-} (HOCH_2)_3CCHO$$

Образовавшийся триметилолацетальдегид реагирует далее с формальдегидом по реакции Канниццаро с образованием пентаэритрита:

$$(HOCH_2)_3CCHO + HCHO + 0{,}5Ca(OH)_2 \longrightarrow (HOCH_2)_4C + 0{,}5(HCOO)_2Ca$$

Основным побочным продуктом процесса является дипентаэритрит — $(HOCH_2)_3CCH_2OCH_2C(CH_2OH)_3$, выход которого достигает 10%. Образуются и другие побочные вещества более высокой степени конденсации.

Конденсацию альдегидов проводят в водном растворе (содержание альдегида 12—15%) при мольном отношении ацетальдегида к формальдегиду 1 : 5 и температуре 15 °С. В качестве катализатора используют раствор гидроксида кальция (известковое молоко), содержащий 0,1 моль/л $Ca(OH)_2$.

Конденсацию ацетальдегида с формальдегидом проводят в полупериодическом реакторе, изображенном на рис. 36, *а*, используя для его нагревания и охлаждения водяную баню. Установку собирают в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой. Перед началом опыта готовят необходимые растворы ацетальдегида и формальдегида.

В реактор загружают 10 г оксида кальция и 50 мл дистиллированной воды, подают воду в обратный холодильник, включают мешалку и содержимое колбы тщательно перемешивают. Затем полученное известковое молоко охлаждают на водяной бане до 15 °С и приливают к нему 100 мл 35%-го водного раствора формальдегида. Температуру реакционной массы вновь доводят до 15 °С и при этой температуре из капельной воронки постепенно добавляют 41 мл 25%-го водного раствора ацетальдегида. В процессе прибавления ацетальдегида реакционную массу энергично перемешивают.

По окончании добавления ацетальдегида включают обогрев водяной бани, доводят температуру реакционной массы до 45 °С и выдерживают в течение 1 ч. Затем реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и нейтрализуют 20%-й серной кислотой до нейтральной реакции по лакмусовой бумаге. Жидкие продукты реакции фильтруют в колбу Клайзена емкостью 300 мл. Осадок на фильтре промывают 20 мл дистиллированной воды и из фильтрата отгоняют воду в вакууме, создаваемом водоструйным насосом. Отгонку воды ведут на водяной бане при 70 °С в атмосфере азота до образования мягкого осадка. Воду можно в указанных условиях отогнать и на ротационном испарителе типа ИР-1М2. После этого давление в колбе повышают до атмосферного, водоструйный насос выключают и к осадку приливают 50 мл горячего этанола. Спиртовой раствор пентаэритрита выливают в стакан емкостью 150 мл и охлаждают до 15 °С, выдерживают при этой температуре в течение 2 ч. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают между несколькими слоями фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Определяют массу и температуру плавления полученного продукта (см. разд. 2.9), анализируют его на содержание пентаэритрита. Рассчитывают выход пентаэритрита и составляют материальный баланс.

Анализ технического пентаэритрита

Содержание пентаэритрита в техническом продукте определяют гравиметрическим методом. Для этого используют реакцию пентаэритрита с бензальдегидом, в результате которой образуется дибензилиденпентаэритрит:

$$C(CH_2OH)_4 + 2PhCHO \longrightarrow PhHC\begin{smallmatrix}OCH_2 \\ OCH_2\end{smallmatrix}C\begin{smallmatrix}CH_2O \\ CH_2O\end{smallmatrix}CHPh + 2H_2O$$

В предварительно взвешенную коническую колбу вместимостью 100 мл с притертой пробкой берут навеску (0,5—0,7 г) тонко измельченного технического продукта. Все взвешивания проводят на аналитических весах с точностью ±0,0002 г. К навеске приливают 10 мл дистиллированной воды и содержимое встряхивают до полного растворения осадка. Затем в колбу последовательно добавляют 10 мл этанола, 2 мл концентрированной HCl (d_4^{20}=1,198) и 2,5 мл бензальдегида. Содержимое колбы несколько раз встряхивают и оставляют стоять на 2 ч при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы дибензилиденпентаэритрита отсасывают на небольшой воронке с пористым стеклянным фильтром № 3, предварительно взвешенной на аналитических весах с точностью ±0,0002 г. Кристаллы на фильтре промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по индикаторной бумаге и сушат в сушильном шкафу при температуре не выше 80 °С до постоянной массы. Концентрацию пентаэритрита [X, % (масс.)] в анализируемой пробе рассчитывают по формуле:

$$X = [(a + 0{,}0377)\cdot 0{,}4359/g]\cdot 100,$$

где a — масса образовавшегося дибензилиденпентаэритрита, г; g — навеска, г; 0,0377 — масса дибензилиденпентаэритрита, растворенного в смеси воды, спирта и хлороводородной кислоты; 0,4359 — масса пентаэритрита, соответствующая 1 г дибензилиденпентаэритрита.

Проводят два параллельных определения, из которых находят среднее значение содержания пентаэритрита в техническом продукте.

6.2.14. Получение капролактама

Одним из способов получения капролактама является оксимирование циклогексанона:

$$C_6H_{10}{=}O + NH_2OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} C_6H_{10}{=}NOH + H_2O \qquad (6.43)$$

и последующая перегруппировка его в капролактам:

$$C_6H_{10}{=}NOH \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{matrix}CH_2{-}CH_2{-}CO \\ | \\ CH_2{-}CH_2{-}CH_2\end{matrix}\!\!>NH \qquad (6.44)$$

Оксимирование циклогексанона гидроксиламином

Циклогексанон оксимируют водным раствором сульфата гидроксиламина, содержащим 4—5% NH_2OH. Для смещения равновесия (6.43) вправо берут небольшой избыток (5—7%) суль-

фата гидроксиламина и после смешения реагентов в реакционную массу вводят аммиак для связывания кислоты и поддержания pH среды в пределах 6,2—6,8. Процесс проводят при 70—85 °С и атмосферном давлении.

Реакцию проводят в полупериодическом реакторе, изображенном на рис. 36, *а*, используя для термостатирования баню с электрообогревом. Перед началом опыта готовят растворы хлороводородного гидроксиламина и ацетата натрия.

В 160 мл дистиллированной воды растворяют 31,3 г гидроксиламина хлороводородного и 30,4 г ацетата натрия. Полученный раствор загружают в реактор, включают мешалку и обогрев водяной бани и подают воду в обратный холодильник. Раствор нагревают до 60 °С и при этой температуре и энергичном перемешивании добавляют из капельной воронки 29,5 г циклогексанона. По окончании прибавления циклогексанона реакционную смесь продолжают перемешивать еще 30 мин, поддерживая температуру 60 °С. Затем смесь охлаждают до 5 °С, выпавшие кристаллы циклогексаноноксима отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 200 мл холодной (~5 °С) дистиллированной воды. Кристаллы переносят на фильтровальную бумагу, отжимают и сушат в вакуум-эксикаторе до постоянной массы. Определяют массу и температуру плавления (см. разд. 2.9) полученного циклогексаноноксима и составляют материальный баланс опыта.

Перегруппировка циклогексаноноксима в капролактам

Перегруппировка циклогексаноноксима в капролактам (перегруппировка Бекмана) (6.44) протекает в присутствии сильных минеральных кислот (серной кислоты, олеума и др.) при 100—120 °С. Реакцию проводят на установке, изображенной на рис. 36, *а* или *б* (без системы улавливания продуктов).

Готовят раствор циклогексаноноксима в серной кислоте. Для этого в стакан из термостойкого стекла емкостью 200 мл наливают 40 г концентрированной серной кислоты, в кислоту опускают термометр и охлаждают ее на ледяной бане до 15 °С. К охлажденной кислоте при перемешивании (**осторожно! происходит сильное разогревание раствора**) добавляют небольшими порциями 22,7 г циклогексаноноксима, не допуская повышения температуры раствора более 25 °С. Каждую последующую порцию циклогексаноноксима прибавляют только после полного растворения предыдущей.

В реактор загружают 30 г концентрированной серной кислоты, включают мешалку, электронагреватель и подают воду в обратный холодильник. В реакторе с помощью контактного термометра и реле-регулятора поддерживают температуру 120 °С и при ней подают раствор циклогексаноноксима. После окончания прибавления раствора циклогексаноноксима реакционную массу нагревают еще в течение 30 мин при 125—130 °С. Затем электронагреватель выключают и удаляют.

Реакционную массу охлаждают на водяной бане до 20 °С и, энергично перемешивая содержимое, в реактор из капельной воронки осторожно добавляют 30%-й раствор гидроксида натрия до полной нейтрализации кислоты (по лакмусовой бумаге), взятой на перегруппировку. Температуру реакционной массы в процессе нейтрализации поддерживают с помощью водяной бани около 20 °С. По окончании нейтрализации осадок отделяют на воронке Бюхнера и промывают 50 мл трихлорэтилена. Из фильтрата (лактамного масла) трихлорэтиленом экстрагируют капролактам (добавляя по 30 мл трихлорэтилен три раза). Затем трихлорэтиленовые вытяжки объединяют и экстрагируют капролактам дистиллированной водой (три раза по 70 мл воды). Водяные вытяжки сливают в предварительно взвешенную на технических весах фарфоровую чашку и на капящей водяной бане упаривают воду до постоянной массы капролактама. После удаления воды капролактам охлаждают до комнатной температуры, определяют его массу и температуру плавления (см. разд. 2.9) и составляют материальный баланс опыта.

6.2.15. Получение окиси мезитила

Окись мезитила (метилизобутилкетон) получают из ацетона в две стадии. Вначале две молекулы ацетона конденсируют в диацетоновый спирт при низкой температуре в присутствии щелочного катализатора:

$$2CH_3COCH_3 \overset{HO^-}{\rightleftarrows} CH_3COCH_2C(OH)(CH_3)_2.$$

Равновесная степень конверсии очень низка и при 20 °С составляет около 12%, а при 0 °С — 16%. Затем полученный диацетоновый спирт подвергают дегидратации в присутствии органических кислот:

$$CH_3COCH_2C(OH)(CH_3)_2 \xrightarrow{H^+} CH_3COCH{=}C(CH_3)_2 + H_2O.$$

Дегидратацию проводят при 100—120 °С в присутствии, например, щавелевой кислоты.

Обе стадии получения окиси мезитила из ацетона проводят в полупериодическом реакторе, изображенном на рис. 36, *а*. Для его термостатирования используют баню с электрообогревом и ледяную баню для охлаждения.

Загружают в реактор 116 г ацетона, охлаждают его на ледяной бане до 5 °С, добавляют 0,5 г тонкоизмельченного гидроксида кальция и выдерживают реакционную массу при этой температуре, энергично перемешивая в течение 1,5 ч. Затем гидроксид кальция нейтрализуют щавелевой кислотой до кис-

лой реакции по индикаторной бумаге. Ледяную баню заменяют электронагревателем, на место обратного холодильника устанавливают нисходящий холодильник, приливают 30 мл изопропилбензола и отгоняют непрореагировавший ацетон. После отгонки ацетона к остатку добавляют 5,4 г тонкоизмельченной щавелевой кислоты, поднимают температуру реакционной массы до 110 °C и выдерживают при этой температуре 1 ч. По окончании реакции массу охлаждают, фильтруют в куб ректификационной колонки, осадок на фильтре промывают 20 мл изопропилбензола и перегоняют.

Выделяют головную фракцию, выкипающую до 128 °C, и фракцию окиси мезитила с пределами кипения от 128—131 °C. Определяют массу окиси мезитила, показатель преломления (см. разд. 2.8), анализируют его на содержание карбонильной группы и олефина (см. разд. 2.11, 2.10.1). Составляют материальный баланс опыта.

6.2.16. Сульфохлорирование парафинов и получение алкилсульфонатов

Сульфохлорирование парафинов проводят в жидкой фазе при совместном действии на парафин хлора и диоксида серы при УФ-облучении. Процесс сульфохлорирования в таких условиях протекает по схеме:

$$\left.\begin{array}{l} Cl_2 \rightarrow 2\dot{C}l \\ RH + \dot{C}l \rightarrow \dot{R} + HCl \end{array}\right\} \text{Инициирование цепи}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dot{R} + SO_2 \rightarrow R\dot{S}O_2 \\ R\dot{S}O_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + \dot{C}l \end{array}\right\} \text{Продолжение цепи}$$

Парафин, поступающий на сульфохлорирование, не должен содержать соединений, ингибирующих радикальный процесс (соединения серы и др.), а также олефиновых и ароматических углеводородов, которые в условиях сульфохлорирования преимущественно хлорируются.

Суммарную реакцию образования алкилсульфохлорида можно выразить следующим уравнением:

$$RH + SO_2 + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + HCl.$$

Помимо основной реакции сульфохлорирования протекает ряд побочных, среди которых довольно значительными являются реакции образования алкилхлоридов и алкилдисульфохлоридов:

$$RH + Cl_2 \rightarrow RCl + HCl,$$
$$RSO_2Cl \rightarrow RCl + SO_2,$$
$$RSO_2Cl + SO_2 + Cl_2 \rightarrow R'(SO_2Cl)_2 + HCl.$$

Чтобы уменьшить выход побочных продуктов, сульфохлорирование проводят до содержания в реакционной массе 30% (масс.) алкилсульфохлоридов при мольном отношении хлора к диоксиду серы 1 : 1,1 и температуре около 30 °C (повышение температуры процесса выше 35 °C приводит к усилению реакции разложения алкилсульфохлоридов).

Для получения поверхностно-активных веществ алкилсульфохлориды подвергают щелочному гидролизу в алкилсульфонаты:

$$RSO_2Cl + 2NaOH \rightarrow RSO_2ONa + NaCl + H_2O.$$

Алкилсульфонаты относятся к анионогенным поверхностно-активным веществам и обладают хорошими моющими свойствами.

Парафины сульфохлорируют в колонном барботажном реакторе из кварцевого стекла с рубашкой, изображенном на рис. 38, *а* или *б*. В качестве источника УФ-света используют ртутную лампу ПРК-2-1-62.

Установку собирают в отдельной секции вытяжного шкафа с хорошо действующей тягой. Готовят к работе водоструйный насос для отдувки реакционных газов из проб и из реакционной массы. Опыт проводят при 25 °C и объемной скорости подачи диоксида серы 2,2 мин$^{-1}$ и хлора 2,0 мин$^{-1}$.

В реактор загружают пентадекан, включают источник УФ-света и устанавливают его перпендикулярно к центру реактора на расстоянии 10—15 см.

В н и м а н и е! Работу с УФ-светом проводят в темных очках во избежание тяжелого воспаления слизистой оболочки глаз. Отведенное для работы место занавешивают черной кошмой.

Вначале подают диоксид серы, а затем хлор. Момент включения подачи хлора принимают за начало опыта. Поддерживают заданную температуру реакционной массы, изменяя скорость подачи холодной воды в рубашку реактора.

В ходе опыта через фиксированные промежутки времени отбирают две пробы (по 3 мл) реакционной массы на анализ. Перед отбором проб кран пробоотборника продувают воздухом при помощи резиновой груши. Из проб отдувают реакционные газы, определяют их массу и анализируют на содержание хлора, связанного с сульфогруппой, и общего хлора в продуктах реакции (см. разд. 2.14, 2.15). Процесс ведут до содержания алкилсульфохлорида в реакционной массе 25—30%.

По достижении заданной конверсии пентадекана прекращают подачу хлора, затем подачу диоксида серы и выключают источник УФ-света. Сразу же отсоединяют линию подачи газов от барботера для предотвращения засасывания в нее реакционной массы. К отводной трубке реактора присоединяют водоструйный насос и просасывают воздух через реакционную массу при умеренном барботаже в течение 10 мин. Затем

продукты реакции выливают в предварительно взвешенную на технических весах колбу, определяют их массу и подвергают омылению. По данным анализа последней пробы вычисляют количество 10%-го водного раствора гидроксида натрия, необходимое для омыления всех сульфохлоридов в полученной реакционной массе.

Омыление продуктов сульфохлорирования проводят в реакторе, изображенном на рис. 36, *а*. В него загружают рассчитанное количество 10%-го водного раствора гидроксида натрия, нагревают до 100 °C и при энергичном перемешивании добавляют из капельной воронки в течение 30 мин продукты сульфохлорирования. После окончания добавления сульфохлоридов через 10 мин снижают температуру реакционной массы до 90 °C, прекращают перемешивание и при этой температуре выдерживают продукты реакции в течение 1 ч. В дальнейшем верхний и нижний слои обрабатывают раздельно.

Нижний слой (раствор солей) сливают в делительную воронку из термостойкого стекла и охлаждают на водяной бане с температурой 5 °C до тех пор, пока не произойдет четкое расслоение раствора солей. При этом сульфонаты натрия собираются в верхнем клееподобном слое. Нижний слой (водный раствор хлорида натрия) сливают, а сульфонаты натрия, оставшиеся в делительной воронке, разбавляют половиной объема 50%-го этанола и оставляют стоять для выделения неомыленных веществ, оставшихся после первого расслаивания. Вновь образовавшийся нижний слой — сульфонаты натрия — сливают в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, выпаривают на кипящей водяной бане до консистенции пасты и определяют массу полученного продукта.

Верхний слой от первого расслаивания и спиртовой раствор неомыленных веществ (верхний слой после второго отстаивания) соединяют вместе, промывают дважды равным объемом холодной воды, сушат над безводным хлоридом кальция не менее 2 ч, фильтруют в предварительно взвешенную на технических весах колбу и определяют массу неомыленных веществ (пентадекана).

На основании полученных данных рассчитывают селективность реакции сульфохлорирования, выход сульфонатов и составляют материальные балансы первой и второй стадий.

6.2.17. Получение алкилсульфатов

Процесс получения алкилсульфатов (солей эфиров серной кислоты) как из спиртов, так и из олефинов при воздействии любым сульфатирующим реагентом включают в себя две основные стадии. Вначале получают кислые эфиры серной кислоты

$$ROH + H_2SO_4 \rightleftarrows ROSO_2OH + H_2O,$$

$$RCH{=}CH_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows R(CH_3)CHOSO_2OH,$$

а затем эфиры нейтрализуют гидроксидом натрия:

$$ROSO_2OH + NaOH \rightarrow ROSO_2ONa + H_2O,$$

$$R(CH_3)CHOSO_2OH + NaOH \rightarrow R(CH_3)CHOSO_2ONa + H_2O.$$

При сульфатировании спиртов серной кислотой в реактор вначале загружают кислоту и при энергичном перемешивании добавляют спирт, не допуская подъема температуры реакционной массы выше 60 °C. Для увеличения равновесной степени конверсии спирта мольное отношение спирта к кислоте поддерживают в пределах 1 : 1,8÷2 и используют 98—100%-ю серную кислоту. Так как в процессе сульфатирования вязкость реакционной массы возрастает, иногда для обеспечения интенсивности перемешивания и отвода тепла реакции применяют растворители (*н*-пентан, *н*-гептан и др.).

Образовавшуюся сульфомассу нейтрализуют водным раствором гидроксида натрия при 50 °C. В полученных таким образом алкилсульфатах содержится значительное количество сульфата натрия (за счет избытка серной кислоты) и немного высших спиртов и олефинов. Для отделения алкилсульфатов от сульфата натрия к реакционной массе добавляют этанол или изопропанол. При этом реакционная масса расслаивается на два слоя. Спиртовой раствор алкилсульфатов (верхний слой) отделяют от водного раствора сульфата натрия (нижний слой). Водный слой еще раз обрабатывают спиртом для полноты экстрагирования алкилсульфатов. Спиртовые растворы алкилсульфатов объединяют, разбавляют водой и экстрагируют бензином высшие спирты и олефины, которые после промывки водой и отгонки бензина возвращают в процесс. Из водно-спиртового раствора алкилсульфатов отгоняют спирт и остатки бензина, упаривают его до пастообразной массы и в таком виде используют для получения моющих средств.

Спирт сульфатируют серной кислотой в реакторе, изображенном на рис. 36, *а*. В реактор загружают 15 мл концентрированной серной кислоты, подают воду в рубашку реактора и обратный холодильник. Включают мешалку и при энергичном перемешивании из капельной воронки добавляют 22,2 г спирта, разбавленного равным объемом *н*-гептана, с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 60 °C. После окончания добавления спирта реакционную массу перемешивают еще в течение 15 мин, затем сразу же омыляют 20%-м водным раствором гидроксида натрия.

Омыление ведут на этой же установке. К сульфомассе при интенсивном перемешивании и охлаждении из капельной воронки приливают раствор гидроксида натрия с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 50 °C. Нейтрализацию сульфомассы ведут до pH = 7, контролируя его значение индикаторной бумагой. Весьма нежелателен даже небольшой избыток щелочи в омыленной сульфомассе.

После нейтрализации сульфомассу перемешивают еще в течение 15 мин, охлаждают до комнатной температуры и переливают в делительную воронку. Остатки реакционной массы в реакторе смывают 50 мл изопропанола, также сливают в делительную воронку, встряхивают и дают хорошо отстояться. При этом реакционная масса расслаивается на два слоя. Верхний слой (спиртовой раствор алкилсульфатов) отделяют от нижнего (водного раствора сульфата натрия). Водный слой еще раз обрабатывают 25 мл изопропанола для более полной экстракции алкилсульфатов. Спиртовые растворы алкилсульфатов объединяют, переливают в делительную воронку, разбавляют 30 мл воды, добавляют 40 мл легкого бензина, встряхивают и дают хорошо отстояться.

Водно-спиртовой раствор алкилсульфатов (нижний слой) выпаривают в предварительно взвешенную на технических весах фарфоровую чашку и при периодическом перемешивании стеклянной палочкой упаривают на кипящей водяной бане до образования густой пасты; определяют массу полученного продукта.

Верхний слой (бензиновый раствор высшего спирта и олефина) переливают в колбу Клайзена и отгоняют бензин и остатки воды. Определяют массу остатка и анализируют его на содержание олефина (см. разд. 2.10.1). Составляют материальный баланс процесса.

6.2.18. Исследование кинетики гидрирования в жидкой фазе

Процессы гидрирования в жидкой фазе широко используют в органическом синтезе для присоединения водорода по кратным связям, полного или частичного восстановления кислородсодержащих функциональных групп и деструктивного гидрирования с разрывом связей в исходном соединении. В качестве катализаторов используют Ni, Co, Cu, Pt и Pd, скелетные, сплавные или нанесенные. В качестве носителей применяют активный уголь, сульфат бария, оксиды Al_2O_3, Cr_2O_3 и др. Используют также гомогенные металлокомплексные катализаторы.

Для кинетического исследования предлагаются реакции гидрирования бутиндиола и циклогексена:

$$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH \overset{+H_2}{\rightleftarrows} HOCH_2CH{=}CHCH_2OH \overset{+H_2}{\rightleftarrows} HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH \qquad (6.45)$$

$$\text{циклогексен} \xrightarrow{+H_2} \text{циклогексан} \qquad (6.46)$$

В качестве катализаторов могут быть использованы никель Ренея или палладий на сульфате бария. Методы их приготовления описаны ниже.

Для исследования кинетики реакций используют волюмометрическую установку, изображенную на рис. 47. В качестве запорной жидкости в газовой бюретке используют этиленгликоль. При заполнении системы водородом перед началом кинетического эксперимента по методике, описанной в разд. 3.52, водород из газометра или баллона подвергают дополнительной очистке от кислорода, CO_2 и сернистых соединений и осушке. Для этого водород последовательно пропускают через склянку Тищенко с 10—15%-м раствором плюмбита натрия, колонку с медными стружками, заполненную 12%-м водным раствором аммиака, склянку с 85%-й серной кислотой и колонку с прокаленным хлоридом кальция.

Для получения кинетических моделей реакций (6.45) и (6.46) на волюмометрической установке проводят серии экспериментов с варьированием начальных концентраций исходных соединений, количества катализатора [от 0,5 до 10% (масс.)], температуры (40—100 °С) и растворителя. В качестве растворителей используют насыщенные углеводороды, диоксан, тетрагидрофуран и другие вещества, не вступающие в реакцию с водородом и катализатором. Для определения порядка по водороду могут быть поставлены эксперименты с варьированием парциального давления водорода путем разбавления его азотом, который пропускают через ту же систему очистки, что и водород.

Варьировать начальные концентрации исходного соединения можно от 0,3÷0,5 моль/л до концентрации чистого исходного соединения без растворителя. При этом при планировании опытов целесообразно рассчитывать максимально достижимую конверсию исходного соединения, исходя из объема водорода в полностью заполненной газовой бюретке, концентрации исходного вещества и объема реакционной массы, загружаемой в реактор. В зависимости от цели эксперимента (измерение начальной скорости или получение всей кинетической кривой), регулируя объем загружаемой реакционной массы, можно менять максимально достижимую степень конверсии от 5÷10% до 60—90%.

При проведении экспериментов с разбавленным водородом возможно измерение только начальных скоростей реакции, когда объем газа в газовой бюретке уменьшается не более чем на 10% и изменением состава газа из-за поглощения водорода можно пренебречь.

Перед проведением запланированной серии кинетических экспериментов следует найти условия, обеспечивающие протекание реакции в кинетической области. Для этого в опыте с максимальными концентрациями исходного соединения, катализатора и температурой меняют число оборотов мешалки или интенсивность встряхивания реактора. Находят область независимости реакции от интенсивности массообмена и в этих условиях проводят последующие эксперименты. При проведении ба-

лансовых опытов после завершения кинетического эксперимента реакционную массу анализируют на содержание непредельного соединения по методике, описанной в разд. 2.10.1.

Результатом каждого кинетического эксперимента является зависимость объема поглощенного водорода от времени. Для обработки полученных зависимостей объем водорода пересчитывают к нормальным условиям и вычисляют соответствующие поглощенному объему водорода концентрации продуктов в реакционной массе или конверсию исходного реагента. Зависимости концентраций от времени обрабатывают дифференциальным или интегральным методом, подбирают вид уравнения и определяют его параметры.

Варианты индивидуальных заданий: получить кинетическое уравнение одной из реакций гидрирования; найти зависимость скорости реакции (6.45) или (6.46) от температуры; провести балансовые эксперименты; исследовать влияние растворителя на скорость реакции; найти зависимость скорости гидрирования от парциального давления водорода.

Методика приготовления катализаторов

Никель Ренея готовят выщелачиванием 20%-м раствором NaOH 50%-го сплава Ni—Al. Щелочь берут в двухкратном избытке по отношению к алюминию. К 20%-му раствору щелочи в течение 30 мин малыми порциями добавляют необходимое количество сплава. Смесь интенсивно перемешивают механической мешалкой при 48—52 °C. Температуру экзотермического процесса выщелачивания регулируют скоростью добавления сплава в щелочной раствор. После добавления всего количества сплава смесь выдерживают еще 50 мин при 48—52 °C. Затем катализатор трижды промывают дистиллированной водой. После этого промывку продолжают в атмосфере инертного газа в проточной системе. Затем с осевшего шлама сливают воду, и катализатор трижды промывают при перемешивании 5%-м спиртом. Готовый катализатор хранят в этаноле в колбе с притертой пробкой. Во время всех операций с катализатором необходимо избегать излишнего контакта поверхности катализатора с воздухом.

Палладий на сульфате бария готовят растворением необходимого количества хлорида палладия при нагревании на водяной бане в 20 мл концентрированной хлороводородной кислоты, предварительно разбавленной 50 мл воды. Отдельно нагревают до 80 °C раствор октагидрата гидроксида бария, содержащий 15—20-кратный мольный избыток гидроксида бария по отношению к хлориду палладия. К раствору гидроксида бария быстро приливают при интенсивном перемешивании небольшой избыток 3 *M* серной кислоты, чтобы образующаяся суспензия имела кислую реакцию на лакмус. К горячей суспензии сульфата бария приливают раствор хлорида палладия и 2—5 мл 37%-го раствора формальдегида. Затем суспензию подщелачивают до щелочной реакции на лакмус. Все операции проводят при интенсивном перемешивании. После дополнительного перемешивания в течение 5 мин раствору дают отстояться.

Катализатор отмывают декантацией 8—10 раз дистиллированной водой и отфильтровывают на пористом стеклянном фильтре. Сушат на фильтре при 80 °C. Порошкообразный катализатор хранят в герметично закрытой склянке.

6.3. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ В РЕАКТОРАХ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ

Реакторы непрерывного действия используют главным образом для исследования газофазных реакций. В непрерывных реакторах полного вытеснения исследуют гомогенные, а также гетерогенно-каталитические газофазные реакции. При исследовании жидкофазных реакций непрерывный реактор полного вытеснения не имеет никаких преимуществ перед периодическим, поэтому для этой цели не используется.

Непрерывный реактор полного смешения используют для исследования гетерогенно-каталитических газофазных реакций, а также гетерофазных реакций, в которых исходные реагенты и продукты реакции газообразны, а катализатор находится в растворе в жидкой фазе. Значительно реже реактор полного смешения используется для исследования жидкофазных реакций. Их применяют только для получения математической модели промышленного реактора такого же типа.

6.3.1. Конверсия метана

Одним из промышленных методов получения смесей монооксида углерода с водородом (синтез-газа) является конверсия метана водяным паром. При этом протекают следующие реакции:

$$CH_4 + H_2O \rightleftarrows CO + 3H_2, \qquad (6.47)$$

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2, \qquad (6.48)$$

$$CH_4 + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H_2, \qquad (6.49)$$

$$CH_4 + CO_2 \rightleftarrows 2CO + 2H_2. \qquad (6.50)$$

В качестве катализатора этого процесса в промышленности применяют металлический никель, нанесенный на оксид алюминия Al_2O_3 и активированный добавками оксидов металлов (MgO, Cr_2O_3, ThO_2 и др.).

Для исследования реакций (6.47)—(6.50) используют реактор полного вытеснения, заполненный промышленным катализатором (см. рис. 40), или реактор полного смешения (см. рис. 44).

В реактор *6* (см. рис. 40) подают водород со скоростью 2 мин$^{-1}$. Включают электропечь *9*, обогревающую реактор, и поднимают температуру в реакторе до 380±5 °C. При этой температуре увеличивают скорость подачи водорода до 100 мл/мин и ведут восстановление катализатора до прекращения выделения из реактора воды. Остаточный газ через трехходовые краны *14*, минуя газовые часы *12*, выпускают под тягу.

По окончании восстановления катализатора выключают подачу водорода, усиливают нагрев реактора и включают электрообогрев испарителя-перегревателя *7*. С помощью автотрансформаторов *18* (или терморегуляторов) добиваются того, чтобы в реакторе поддерживалась заданная температура конверсии с точностью ±5 °С, в испарителе-перегревателе 450±±5 °С. После этого включают подачу воды и метана на конверсию с заранее рассчитанными скоростями для данного опыта. Скорость подачи воды устанавливают с помощью насоса-дозатора *5* или градуированной капельной воронки, а скорость подачи метана — реометром *3*. После выхода установки на стационарный режим выливают воду из сепаратора *17* и быстро переключают поток конвертируемого газа с помощью трехходовых кранов *13*, *14* на газовые часы. Момент переключения фиксируют как начало опыта.

Для получения кинетических данных проводят эксперименты при фиксированной температуре (в интервале 750—850 °С), различных мольных отношениях метана к воде (от 1 : 1,5 до 1 : 3) и различных объемных скоростях подачи метана (от 5 до 20 $мин^{-1}$).

Первичные кинетические данные получают по методике, описанной в разд. 4.2.1 в примере постановки балансового опыта. Методика анализа конвертируемого газа приведена ниже.

Варианты индивидуальных заданий: провести балансовый эксперимент с использованием реактора полного смешения; по результатам кинетических экспериментов в реакторе полного вытеснения рассчитать частные степени конверсии метана в CO и CO_2 и их зависимости от объемной скорости подачи и мольного отношения метан — вода; по результатам кинетических экспериментов в реакторе полного смешения предложить вариант кинетической модели процесса и найти ее параметры.

Анализ газов конверсии на хроматографе

Для анализа газов конверсии на хроматографе используют колонку, заполненную цеолитом 5А. Цеолит измельчают в фарфоровой ступке, отбирают фракцию 0,2—0,4 мм и тщательно промывают проточной водой. Затем сушат током воздуха при 80 °С в течение 2 ч, прокаливают в муфельной печи при 400 °С 4 ч, охлаждают в эксикаторе и быстро загружают в колонку, добиваясь минимального времени контакта цеолита с атмосферной влагой. Колонку помещают в термостат хроматографа и в течение 2 ч при 100 °С продувают газом-носителем. После такой обработки адсорбента приступают к анализу газов конверсии.

Анализ газов конверсии проводят в два приема. Вначале в первой пробе газа определяют содержание CH_4, CO и CO_2, а затем в другой пробе — концентрацию водорода.

Анализ газов конверсии на содержание CH_4, CO и CO_2 проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности и с устройством для программирования температуры.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1000×4
Температура термостата, °С	50—180
Скорость подъема температуры, °С/мин	15
Ток детектора, мА	110
Скорость газа-носителя (гелий), мл/мин	80
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мин	10

Концентрацию водорода в газах конверсии определяют на этой же колонке, но при следующих условиях:

Температура термостата, °С	50
Ток детектора, мА	110
Скорость газа-носителя (азота), мл/мин	30
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мив	10

Остальные параметры хроматографического анализа устанавливают в процессе калибровки хроматографа.

Калибровка хроматографа для определения водорода

Готовят искусственные смеси водорода с метаном или азотом с содержанием водорода 5, 15 и 25% (об.). Каждую смесь анализируют не менее трех раз в условиях, указанных выше. Находят средние значения высот хроматографических пиков и строят калибровочный график. По оси ординат откладывают значения высот хроматографических пиков (в мм), а по оси абсцисс — концентрацию водорода [в % (об.)]. Полученный таким образом калибровочный график используют для количественного определения водорода в газах конверсии.

По такой же методике калибруют хроматограф и для определения содержания других веществ в газах конверсии. Однако при построении калибровочных графиков следует помнить: если ширина хроматографического пика больше 3 мм, вместо высот пиков лучше использовать площади пиков *S* (в $мм^2$), так как площади пиков менее чувствительны к колебаниям условий хроматографирования. При калибровке и при анализе газов конверсии объем проб, вводимых в хроматограф, условия хроматографирования должны быть одинаковыми.

6.3.2. Ароматизация *н*-парафинов C_6—C_8

Ароматизацию парафиновых углеводородов проводят на алюмоплатиновых катализаторах при 450—550 °С. Протекающие при этом реакции можно представить общей схемой:

Парафины → Олефины; Парафины → Нафтены; Парафины → Ароматические углеводороды (Олефины → Нафтены → Ароматические углеводороды) (6.51)

В качестве исходного реагента для ароматизации используют смесь углеводородов или индивидуальный *н*-гексан, *н*-гептан или *н*-октан. Катализатор готовят по методике, описанной ниже. Реакцию проводят в реакторе полного вытеснения, заполненном катализатором (см. рис. 39). Для дозировки углеводорода используют капельную воронку или дозировочный насос. Для улавливания жидких продуктов используют охлаждаемые водой и льдом приемники (см. рис. 39); газообразные

продукты, несконденсировавшиеся в приемниках, собирают в газометре (см. рис. 40).

Перед началом опыта проводят регенерацию катализатора, для чего водоструйным насосом просасывают через реактор холодный воздух в течение 10 мин. Затем включают электрообогрев реактора и нагревают его в токе воздуха до 500 °С. При этой температуре ведут регенерацию катализатора в течение 2 ч, не допуская повышения температуры алюмоплатинового катализатора выше 510 °С (а алюмохромового — выше 550 °С). В противном случае возможна необратимая дезактивация катализатора.

По окончании регенерации катализатора выключают водоструйный насос и отсоединяют его от установки. Реактор подсоединяют к линии азота и, пропуская через реактор азот с объемной скоростью 1—2 $мин^{-1}$, снижают температуру в слое катализатора до заданной (в интервале 450—500 °С). Газы, выходящие из реактора, через трехходовой кран отводят под тягу. После снижения и стабилизации температуры прекращают подачу азота и включают подачу углеводорода из капельной воронки или насоса-дозатора с заданной скоростью (в интервале 0,15—0,35 $ч^{-1}$ в расчете на жидкую фазу). Отбор конденсата и газообразных продуктов продолжают в течение 20—30 мин, следя за строгим соблюдением заданных параметров процесса (температуры в реакторе и расхода исходного углеводорода).

По окончании подачи исходного углеводорода и после прекращения выделения газов отключают газометр и обогрев реактора, а через реактор в течение 10—15 мин пропускают азот. Газы, выходящие из реактора, через трехходовой кран отводят под тягу.

Определяют массу жидких продуктов реакции и содержание в них исходного углеводорода, непредельных и ароматических углеводородов (см. ниже). Фиксируют объем газа дегидроциклизации, приводят его к нормальным условиям, определяют общую массу и относительную плотность газа (см. разд. 2.7). На основании полученных данных вычисляют степень конверсии *н*-гептана и составляют материальный баланс опыта.

Варианты индивидуальных заданий: провести балансовый эксперимент, найти зависимость степени конверсии исходного углеводорода от условного времени пребывания и предложить вариант кинетического описания процесса; получить зависимость селективности реакции (по группам соединений) от конверсии исходного углеводорода и от температуры.

Приготовление алюмохромового оксидного катализатора

При отсутствии промышленного алюмоплатинового катализатора можно приготовить менее активный, но более доступный алюмохромовый оксидный катализатор по следующей методике. 300 г γ-оксида алюминия пропитывают 130 мл 38%-го водного раствора оксида хрома CrO_3 до полной адсорбции раствора носителем. Полученную смесь высушивают в сушильном шкафу при температуре не выше 150 °С в течение 2 ч, охлаждают и обрабатывают 110 мл 8 %-го водного раствора нитрата калия. Тщательно перемешивают до полной адсорбции раствора и снова высушивают в сушильном шкафу при 150 °С в течение 4 ч. Затем катализатор осторожно измельчают, просеивают через сито с размером ячеек 1,5—3,0 мм, необходимое количество загружают в реактор и восстанавливают.

Для восстановления катализатора в реактор (см. рис. 41) через кран 2 подают водород со скоростью 50 мл/мин, включают обогрев реактора и нагревают его до 500 °С. По достижении указанной температуры увеличивают скорость подачи водорода до 150 мл/мин и восстанавливают катализатор в течение 4 ч. Полученный таким образом катализатор используют для опытов по ароматизации парафиновых углеводородов.

Анализ жидких продуктов реакции на хроматографе

Анализ жидких продуктов ароматизации *н*-гептана проводят на хроматографе с детектором по теплопроводности.

Условия хроматографирования:

Колонка (составная), мм	3000×4
Твердая фаза — хроматон N-AW-HMDS, размер частиц, мм	0,2—0,4
Жидкая фаза, % (масс.)	
апиезон L (первые 2000 мм)	20
дидодецилфталат (остальные 1000 мм)	15
Температура термостата, °С	60
Ток детектора, мА	120
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	60
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мин	10

6.3.3. Пиролиз углеводородов

Углеводороды подвергаются наиболее глубоким химическим превращениям в процессах пиролиза, которые проводят при температурах выше 700 °С. В таких условиях углеводороды по радикально-цепным реакциям дегидрируются и расщепляются с разрывом углерод-углеродных связей, образуя смесь газообразных, жидких и твердых продуктов. Например, первичными продуктами расщепления *н*-гексадекана могут быть следующие соединения:

$$C_{16}H_{34} \rightarrow \begin{cases} C_8H_{18} + C_8H_{16} \\ C_6H_{14} + C_{10}H_{20} \\ C_4H_{10} + C_{12}H_{24} \\ C_2H_6 + C_{14}H_{28} \\ CH_4 + C_{15}H_{30} \end{cases}$$

которые в свою очередь подвергаются дальнейшему распаду по аналогичной схеме. Процессы распада усиливаются с повышением температуры, при этом в продуктах пиролиза накапливаются вещества, более стабильные в данных условиях.

При пиролизе углеводородного сырья при 750—850 °С целевыми веществами в газообразных продуктах реакции являются этилен, пропилен и бутилен, а в жидких — ароматические

углеводороды. При дальнейшем повышении температуры пиролиза в газообразных продуктах появляется заметное количество ацетилена, усиливается выделение водорода и образование кокса, так как выше 850 °С заметно возрастают скорости разложения углеводородов на элементы и дегидроконденсация (уплотнение) ароматических углеводородов.

$$CH_3-CH_3 \rightarrow CH_4 + C + H_2,$$

$$2\,C_6H_6 \rightarrow C_6H_5-C_6H_5 + H_2 \text{ и т д.}$$

Пиролиз углеводородов, как правило, проводят в присутствии паров воды, что значительно смягчает условия процесса, снижает долю вторичных реакций, препятствует образованию кокса. Расход водяного пара на пиролиз колеблется от 25 до 100% от массы исходного углеводородного сырья.

Пиролиз *н*-октана проводят на установке, изображенной на рис. 39. В качестве реактора используют полую кварцевую трубку, заполненную кварцевой насадкой с размером частиц 4—5 мм. Система улавливания состоит из изображенных на рис. 39 конденсаторов жидких продуктов, после которых вместо промывных склянок присоединяют газовые часы и (или) газометр, как на рис. 40.

В процессе пиролиза происходит отложение кокса на стенках реактора и насадке. При значительных отложениях перед началом опыта присоединяют к выходу из конденсатора водоструйный насос и просасывают через установку воздух при 750—780 °С до полного сгорания кокса.

Пуск установки после проверки ее герметичности осуществляют путем установления заданной температуры с помощью терморегулятора. После стабилизации температуры включают сначала подачу воды с заданным расходом, а через 5 мин — подачу углеводорода. Момент включения подачи углеводорода принимают за начало опыта. В каждом опыте фиксируют количество поданного углеводорода за время эксперимента, объем газов, прошедший через газовые часы. Часть газа отбирают в газометр для последующего анализа, замеряя его объем. По окончании опыта выключают сначала подачу углеводорода, а затем (через 5 мин) подачу воды и обогрев реактора. Жидкие продукты пиролиза из приемников и ловушки отделяют от воды, сушат над безводным хлоридом кальция, определяют их массу, перегоняют и анализируют (см. ниже). Отобранные в газометр газообразные продукты анализируют на содержание водорода, этилена и пропилена, определяют также их плотность и общую массу.

Температуру в реакторе фиксируют в интервале 750—850 °С, скорость подачи исходного *н*-октана варьируют в интервале 0,3—1,8 $ч^{-1}$ в расчете на жидкий *н*-октан.

Варианты индивидуальных заданий: провести балансовый эксперимент; найти зависимость степени конверсии исходного углеводорода от условного времени пребывания; найти зависимость селективности образования этилена и пропилена от конверсии исходного углеводорода и от температуры.

Анализ газов пиролиза

Газы пиролиза анализируют на хроматографе с детектором по теплопроводности в два приема. В одной пробе определяют только содержание водорода, в другой — содержание остальных компонентов газа.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	3000×4
Твердая фаза — полисорб-1, размер частиц, мм	0,20—0,25
Температура термостата, °С	80
Ток детектора, мА	120
Скорость газа-носителя (гелия), мм/мин	30
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мин	10

Остальные параметры хроматографического анализа устанавливают в процессе калибровки хроматографа.

Анализ жидких продуктов пиролиза

Жидкие продукты пиролиза из всех опытов объединяют, взвешивают, добавляют к ним 1 г гидрохинона для предотвращения полимеризации непредельных соединений и осторожно перегоняют из колбы Кляйзена (см. разд. 2.5). После отгонки фракции, выкипающей до 200 °С, перегонку прекращают. Определяют массу отогнанной фракции и анализируют ее на содержание непредельных и ароматических углеводородов (см. разд. 2.10.1, 2.13). Остаток в колбе Кляйзена относят к смолистым веществам.

6.3.4. Термическое и каталитическое разложение хлоралканов

1,2-Замещенные хлорэтаны дегидрохлорируют в газовой фазе до соответствующих хлоролефинов:

$$ClCH_2CH_2Cl \rightarrow CH_2{=}CHCl + HCl, \quad (6.52)$$

$$Cl_2CHCHCl_2 \rightarrow Cl_2C{=}CHCl + HCl. \quad (6.53)$$

Реакции (6.52) и (6.53) могут сопровождаться дальнейшим дегидрохлорированием, например:

$$CH_2{=}CHCl \rightarrow CH{\equiv}CH + HCl$$

с образованием пиролитического углерода. Доля этих реакций растет с повышением температуры. Термическое дегидрохлорирование проводят при 500—600 °С, что обеспечивает достаточно высокую скорость и селективность реакций. Использование инициаторов (Cl_2, CCl_4, C_2Cl_6 и др.) позволяет снизить температуру дегидрохлорирования на 100—150 °С. Гетерогенные катализаторы (активный уголь) позволяют проводить процесс при еще более низкой температуре (230—280 °С).

Для исследования кинетики процессов термического или инициированного дегидрохлорирования используют полые трубчатые реакторы вытеснения (см. рис. 39, 40). Для исследования кинетики каталитического дегидрохлорирования возможно использование как трубчатого реактора вытеснения, заполненного катализатором, так и реактора полного смешения (см. рис. 44). Системы дозирования исходных хлорэтанов и улавливания продуктов реакции описаны в разд. 4.4.3 для реакции (6.52) и в разд. 4.4.4 для реакции (6.53). Там же описаны методики проведения кинетических экспериментов и обработки кинетических данных.

Для получения кинетической модели процесса дегидрохлорирования по описанным методикам получают зависимости конверсии исходного хлорэтана от условного времени пребывания. При исследовании термического дегидрохлорирования температуру в реакторе фиксируют в интервале 500—600 °С, при инициированном дегидрохлорировании — в интервале 350—400 °С и при каталитическом — 230—280 °С. В опытах по инициированному дегидрохлорированию концентрацию инициатора варьируют в интервале 0,03—0,15% (мол.) по отношению к исходному хлорэтану. Условное время пребывания подбирают в зависимости от желаемой конверсии в интервале $V/F_{A,0} = 10 \div 100$ (с·л)/моль или $20 \div 200$ (с·кг кат)/(моль).

При исследовании кинетики реакции в реакторе полного смешения целесообразно подавать в реактор продукт дегидрохлорирования в смеси с исходным реагентом (см. в разд. 4.4.4).

Варианты индивидуальных заданий: провести балансовый эксперимент реакции (6.52) или (6.53), получить зависимости конверсии от условного времени пребывания для термического, инициированного или каталитического дегидрохлорирования в реакторе полного вытеснения для реакции (6.52) или (6.53); получить зависимость конверсии от условного времени пребывания для каталитического дегидрохлорирования в реакторе полного смешения для реакции (6.52) или (6.53), по экспериментальным данным подобрать адекватную кинетическую модель процесса и определить ее параметры; по результатам кинетических экспериментов при различных температурах найти температурные зависимости параметров кинетической модели.

6.3.5. Гидрирование бензола в циклогексан (или фенола в циклогексанол)

В промышленности циклогексан и циклогексанол получают гидрированием бензола и фенола соответственно. Процесс проводят под давлением при мольном отношении гидрируемого вещества к водороду, равном 1 : (10÷30). Например, бензол гидрируют на никелевом катализаторе при 180—200 °С и 1,5—

2,0 МПа или на сульфидных катализаторах при 300 °С и 20—30 МПа:

$$\underset{A}{C_6H_6} + \underset{Y}{3H_2} \rightleftarrows \underset{B}{C_6H_{12}} \qquad (6.54)$$

При гидрировании бензола на никелевом катализаторе повышение температуры выше 220 °С приводит к частичному распаду циклогексана на углерод, метан и другие побочные продукты и к быстрой дезактивации катализатора.

Фенол гидрируют на никелевом катализаторе при температурах не выше 150 °С и давлении 1,5—2,0 МПа в газовой фазе. При более высокой температуре значительная часть фенола гидрируется до циклогексанона и расходуется на образование других побочных продуктов:

$$\underset{A}{C_6H_5OH} \underset{-H_2}{\overset{+H_2(Y)}{\rightleftarrows}} C_6H_9OH \rightarrow \begin{cases} \underset{B}{C_6H_{11}OH} \\ C_6H_{10}O \end{cases} \xrightarrow{+H_2(Y)} C_6H_{12} + H_2O \qquad (6.55)$$

Для исследования кинетики гидрирования бензола или фенола используют реактор полного вытеснения (см. рис. 41) или проточно-циркуляционный реактор полного смешения (рис. 45). В обоих случаях используют изображенные на рис. 45 системы подачи исходных реагентов и улавливания продуктов реакции. Дозировку фенола или бензола осуществляют путем насыщения подаваемого в реактор водорода парами этих исходных реагентов в термостатируемом испарителе (см. рис. 45).

В качестве катализатора используют промышленный катализатор гидрирования Ni/Cr_2O_3. При гидрировании бензола фиксируют температуру в интервале 190—220 °С, фенола — 140—170 °С. Перед пуском установки в реактор подают водород для восстановления катализатора с объемной скоростью 0,5—1 мин$^{-1}$. Подачу водорода начинают в холодный реактор, пропуская его через не заполненный исходным реагентом испаритель. После реактора водород направляют под тягу, минуя систему улавливания. Затем включают обогрев и по достижении температуры 200—210 °С увеличивают объемную скорость подачи водорода до 8 мин$^{-1}$. В этих условиях восстанавливают катализатор до прекращения выделения воды и освобождения стенок отводной трубки из реактора от влаги. После восстановления катализатора подсоединяют к реактору

систему улавливания, загружают в испаритель исходный реагент и включают подачу водорода с небольшой объемной скоростью (0,5 мин$^{-1}$). По достижении заданной температуры в реакторе и в испарителе устанавливают заданную скорость подачи водорода. Температуру в испарителе устанавливают из условия насыщения водорода парами исходного реагента и заданного мольного отношения водород : исходный реагент в интервале 10÷30 : 1. Расход водорода устанавливают, исходя из заданного условного времени пребывания, которое варьируют в интервале $m_к/F_{A,0}=5\div50$ (кг кат·мин)/моль.

Заданные параметры процесса поддерживают в течение 20—30 мин. После этого уменьшают скорость подачи водорода до 0,5 мин$^{-1}$, включают обогрев реактора и испарителя. После охлаждения реактора до комнатной температуры прекращают подачу водорода, закрывают кран на барботере и выход из реактора. Собранный в приемнике конденсат анализируют на содержание исходного реагента A и продукта гидрирования B. По результатам анализа рассчитывают степень конверсии. Состав реакционной массы гидрирования бензола определяют по результатам измерения показателя преломления образующейся смеси бензола с циклогексаном. Для этой цели используют калибровочный график «показатель преломления — состав смеси». Состав смеси фенола с циклогексанолом определяют с помощью ГЖХ.

По результатам серии экспериментов получают зависимость конверсии от условного времени пребывания, которое регулируют как расходом, так и соотношением исходных реагентов.

Варианты индивидуальных заданий: провести балансовый эксперимент гидрирования бензола или фенола; по зависимости конверсии от условного времени пребывания в реакторе полного смешения или полного вытеснения составить кинетическую модель процесса и подобрать ее параметры; найти температурные зависимости параметров кинетической модели.

Анализ реакционной массы гидрирования фенола

Реакционную массу гидрирования фенола анализируют с помощью ГЖХ, используя пламенно-ионизационный детектор.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	1000×3 мм
Твердая фаза — инертон N-супер, размер частиц, мм	0,2—0,25
Жидкая фаза FFAP, % (масс.)	15
Температура колонки, °С	200
Скорость газа-носителя (азот), мл/мин	60

6.3.6. Дегидрирование этилбензола в стирол

Среди различных способов получения стирола в настоящее время наиболее распространенным промышленным способом получения стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола в присутствии паров воды:

$$PhCH_2CH_3 \rightleftarrows PhCH{=}CH_2 + H_2. \qquad (6.56)$$

В качестве катализаторов используют железохромовые оксидные катализаторы, промотированные оксидом калия. Процесс проводят при 580—620 °С, мольном отношении этилбензола к воде, равном 1 : (17÷20), и объемной скорости подачи этилбензола 0,20—0,50 ч$^{-1}$. При степени конверсии этилбензола 40—50% селективность процесса составляет 90%.

Побочные продукты процесса (бензол, толуол, этилен, метан, смолистые вещества, и др.) образуются в результате реакций термического распада, гидрогенолиза и уплотнения как этилбензола, так и стирола:

$C_6H_6 + CH_2{=}CH_2$ (+H_2)
PhCH$_2$CH$_3$ (A) ⇄ PhCH=CH$_2$ (B) + H$_2$
(+H_2) $PhCH_3 + CH_4$ (+H_2)
Смолистые вещества и кокс (Z)

Железохромовые оксидные катализаторы обладают способностью к саморегенерации, поскольку они катализируют частично и реакцию водяного пара с коксом и смолистыми веществами, которые отлагаются на поверхности контакта:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2,$$
$$C + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 2H_2.$$

Для исследования кинетики и селективности реакции дегидрирования этилбензола в стирол используют реактор полного вытеснения (см. рис. 39, 40) или проточно-циркуляционный реактор (см. рис. 45). Для подачи воды и этилбензола в реактор используют дозировочные насосы, как на рис. 39. Если используют реактор типа рис. 39, то верхнюю часть на высоту 4—6 см заполняют инертной насадкой для испарения исходных реагентов. При использовании реакторов, изображенных на рис. 40 или 45, компоненты исходной реакционной смеси предварительно испаряют в испарителе (см. рис. 40). Для улавливания продуктов реакции используют во всех случаях холодильник и сборник конденсата, как на рис. 40 или 41.

Лабораторные реакторы заполняют промышленным катализатором КС-4 или К-22 с размером частиц 2×3 мм. Для предотвращения преждевременного разрушения частиц катализатора и выхода его из строя в процессе работы строго придерживаются следующего графика нагрева и охлаждения реактора. Реактор нагревают от комнатной температуры до 400 °С и охлаждают от 400 °С на до комнатной температуры только в токе азота. Азот подают в реактор с объемной скоростью 3 мин$^{-1}$. Выше 400 °С до температуры опыта и от температуры опыта

до 400 °С нагрев и охлаждение ведут при подаче в реактор паров воды со скоростью, которая была рассчитана для очередного опыта. Нагрев зоны испарения и реакционной зоны ведут со скоростью 5—6 °С в минуту. Этилбензол начинают подавать в реактор только после достижения и стабилизации заданной температуры в реакторе. Этилбензол при фиксированных параметрах процесса подают в течение 20—30 мин. Собранный за это время в приемнике конденсата продукт реакции выгружают, отделяют от воды, взвешивают, сушат над безводным хлоридом кальция и анализируют с помощью ГЖХ (см. ниже).

Для выполнения следующего опыта без остановки реактора вначале изменяют скорость подачи воды, устанавливают необходимую температуру и включают подачу этилбензола с заданной скоростью.

По результатам анализа реакционной массы рассчитывают конверсию и селективность реакции (6.56) при соответствующих условных временах пребывания и мольных отношениях вода — этилбензол. Температуру в реакторе фиксируют в интервале 570—600 °С, мольное отношение вода : этилбензол составляет (15÷20) : 1, условное время пребывания изменяют в интервале $m_к/F_{A,0}=500\div2000$ (с·кг кат)/моль. При исследовании реакции в проточно-циркуляционном реакторе проводят также опыты с добавками стирола в исходную смесь. При подборе вида кинетического уравнения и его параметров по полученным зависимостям конверсии от условного времени пребывания используют известное значение константы равновесия (6.56) $K_p=5{,}12\cdot10^6\exp(-14\,900/T)$.

Индивидуальное задание: провести балансовый эксперимент, получить зависимость конверсии и селективности реакции (6.56) от условного времени пребывания в реакторе полного смешения или вытеснения, по зависимости выходов стирола, толуола и бензола от конверсии этилбензола подобрать уравнение селективности и его параметры, найти полную кинетическую модель процесса дегидрирования этилбензола.

Анализ реакционной массы

Реакционную массу анализируют на хроматографе с детектором по теплопроводности. Для расшифровки хроматограмм используют метод нормировки с поправочными коэффициентами. Для определения поправочных коэффициентов в качестве стандартного вещества применяют этилбензол.

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	2000×4
Твердая фаза — сферохром-1, размер частиц, мм	0,20—0,25
Жидкая фаза — апиезон L, % (масс.)	15
Температура, °С	
колонки	100
испарителя	200
Ток детектора, мА	100
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	40
Скорость движения диаграммной ленты, мм/мин	10

Остальные параметры хроматографического анализа подбирают в процессе работы.

6.3.7. Дегидрирование циклогексанола в циклогексанон

Циклогексанон является промежуточным продуктом при получении важного мономера — капролактама, используемого для производства синтетических полиамидных волокон. Гетерогенно-каталитическое дегидрирование циклогексанола в циклогексанон

$$\underset{A}{\text{-OH}} \rightleftharpoons \underset{B}{\text{=O}} + H_2 \qquad (6.57)$$

является одним из промышленных методов производства циклогексанона.

Циклогексанол дегидрируют при 400—500 °С в присутствии таких катализаторов, как медь, цинк, латунь, оксид цинка и др. Основной побочной реакцией является дегидратация циклогексанола в циклогексен:

$$\underset{A}{\text{-OH}} \longrightarrow \underset{C}{} + \underset{F}{H_2O} \qquad (6.58)$$

Для исследования кинетики и селективности реакции (6.57) используют реакторы полного вытеснения (см. рис. 39, 40) или проточно-циркуляционный реактор полного смешения (см. рис. 44). В качестве катализатора используют латунные стружки. Системы дозирования исходного циклогексанола и улавливания продуктов реакции описаны в разд. 4.3.1. Там же описаны методики проведения экспериментов и анализа продуктов реакции.

Для получения кинетической модели процесса по описанным методикам получают зависимости конверсии циклогексанона от условного времени пребывания и селективности реакции (6.57) от конверсии циклогексанона. Температуру реакции изменяют в интервале 420—480 °С, условное время пребывания в интервале $V/F_{A,0}=100\div800$ (с·кг кат)/моль. При исследовании кинетики реакции в реакторе полного смешения (см. рис. 44) ставят также опыты с добавками циклогексанона к исходному циклогексанолу.

Для выделения продукта реакции полученные в кинетических опытах образцы реакционной массы объединяют, сушат над безводным карбонатом калия и перегоняют на ректификационной колонке со стеклянной насадкой эффективностью 25—30 теоретических тарелок (см. разд. 2.5). Определяют массу чистого циклогексанона и характеризуют его чистоту.

Индивидуальное задание: провести балансовый эксперимент, получить зависимости конверсии и селективности от ус-

ловного времени пребывания, подобрать кинетическую модель процесса и ее параметры, найти температурную зависимость параметров кинетической модели.

6.3.8. Дегидрирование *н*-бутиленов в бутадиен-1,3

Дегидрирование *н*-бутиленов в бутадиен-1,3 (дивинил)

$$н\text{-}C_4H_8 \rightleftarrows C_4H_6 + H_2 \qquad (6.59)$$

проводят на хром-кальций-никель-фосфатном катализаторе при 620—640 °С. Дегидрирование проводят в присутствии избытка паров воды, что способствует смещению равновесия в сторону дегидрирования и частичной саморегенерации катализатора в результате взаимодействия паров воды с отлагающимся коксом и смолистыми веществами:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + H_2,$$
$$C + 2H_2 \rightleftarrows CO_2 + 2H_2,$$
$$C + 2CO_2 \rightleftarrows 2CO.$$

Основными побочными реакциями являются крекинг углеводородов:

$$C_4H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4 \text{ и др.} \qquad (6.60)$$

полимеризация бутадиена-1,3:

$$C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12} \rightarrow C_{12}H_{18} \rightarrow \text{и т. д.} \qquad (6.61)$$

изомеризация и гидрирование *н*-бутиленов:

$$н\text{-}C_4H_8 \rightleftarrows изо\text{-}C_4H_8; \qquad (6.62)$$

$$C_4H_8 + H_2 \leftarrow C_4H_{10}. \qquad (6.63)$$

Для исследования кинетики и селективности реакции (6.59) используют реактор полного вытеснения (см. рис. 40) или проточно-циркуляционный реактор полного смешения (см. рис. 45). Системы дозировки исходных реагентов и улавливания продуктов реакции изображены на рис. 40. Для дегидрирования *н*-бутилена используют промышленный хром-кальций-никель-фосфатный катализатор МИ-2206.

Исходную фракцию *н*-бутиленов подают из баллона или газометра. Если нет промышленной фракции *н*-бутиленов, ее получают дегидратацией *н*-бутанола над оксидом алюминия при 360—370 °С (см. разд. 6.3.9). Воду подают в реактор в 20-кратном мольном избытке по отношению к *н*-бутиленам. Температуру реактора устанавливают в 580—620 °С. Условное время пребывания варьируют в интервале $m_к/F_{A,0} = 100 \div 800$ (с·кг кат)/моль. При использовании реактора полного смешения (см. рис. 45) проводят также опыты с подачей в реактор смеси бутиленов с бутадиеном.

Перед проведением кинетического эксперимента к выходу из системы улавливания подключают водоструйный насос и

начинают просасывать через реактор воздух с объемной скоростью 10 $мин^{-1}$. Затем подают воду в холодильники, включают обогрев и нагревают реактор со скоростью 5—7° в минуту. По достижении 300 °С включают подачу воды в реактор со скоростью в три раза меньшей, чем это необходимо для опыта. Нагревание продолжают до заданной температуры в реакторе и при этой температуре просасывают воздух еще в течение 15 мин.

После этого выключают насос и отсоединяют его от установки, оставляя открытой линию сброса газов после реактора. Затем увеличивают скорость подачи воды до расчетного значения, стабилизируют температуру в реакторе и включают подачу *н*-бутиленов в реактор с заданной скоростью. Расход *н*-бутиленов контролируют реометром и замеряют общее количество поданного газа с помощью газовых часов или газометра. По появлению характерного запаха углеводородов на выходе газов после реактора трехходовой кран переключают на газометр и начинают отбор реакционных газов. Момент переключения трехходового крана на газометр принимают за начало опыта. По истечении 10—30 мин от начала отбора газов прекращают подачу *н*-бутиленов в реактор, но отбор газов продолжают еще в течение 5 мин. Затем отключают газометр, соединяя выход из реактора с атмосферой. Органический слой конденсата из приемника, представляющий собой продукты полимеризации по реакции (6.61), отделяют и определяют его массу. Фиксируют объем собранных в газометре газов и анализируют их на содержание *н*-бутиленов и бутадиена-1,3 (см. ниже). Анализируют также исходную фракцию *н*-бутиленов на содержание *н*-бутиленов. По результатам анализа, по сделанным замерам количества поданного и полученного газа, а также жидких продуктов реакции рассчитывают конверсию, условное время пребывания и селективность реакции.

Индивидуальное задание: провести балансовый опыт, получить зависимости конверсии и селективности от условного времени пребывания в реакторе полного вытеснения или полного смешения, по зависимости селективности от конверсии подобрать уравнение селективности и его параметры, по зависимости конверсии от условного времени пребывания подобрать кинетическое уравнение и его параметры.

Анализ исходной смеси *н*-бутиленов и продуктов реакции

Исходную фракцию *н*-бутиленов анализируют на хроматографе с детектором по теплопроводности. Для расшифровки хроматограмм используют метод простой нормировки (см. разд. 2.6).

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	3000×4
Твердая фаза — сферохром-2, размер частиц, мм	0,16—0,32
Жидкая фаза — триэтиленгликольдибутират, % (масс.)	20

Температура колонки, °С	25
Ток детектора, мА	200
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	25
Скорость диаграммной ленты, мм/мин	20

Остальные параметры хроматографического анализа подбирают в процессе подготовки прибора к анализу. Порядок выхода компонентов смеси: пропан, пропилен, изобутан, бутан, бутен-1, *транс*-бутен-2, *цис*-бутен-2, бутадиен-1,3.

В приведенных условиях можно анализировать и контактные газы. В этом случае для расшифровки хроматограмм используют метод нормировки с учетом следующих массовых коэффициентов чувствительности компонентов газовой смеси (водород определяют в отдельной пробе, см. разд. 6.3.1):

Метан	0,64	Бутен-1	1,00
Этан	0,86	Изобутен	1,00
Этилен	0,85	*транс*-Бутен-2	1,00
Пропан	0,97	*цис*-Бутен-2	1,00
Пропилен	0,99	Изобутан	1,03
н-Бутан	1,00	Бутадиен-1,3	1,04

Так как в приведенных условиях метан, этан и этилен на хроматограмме выходят одним пиком, а их массовое содержание в контактных газах примерно одинаково, то массовый коэффициент чувствительности для этой смеси без большой погрешности принимают равным 0,78.

6.3.9. Дегидратация спиртов

Дегидратацию спиртов с целью получения соответствующих олефинов проводят при катализе фосфорной кислотой на носителях или оксидом алюминия. В лабораторных условиях газообразные олефины можно получать по реакциям:

$$C_2H_4OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O, \quad (6.64)$$

$$\text{изо-}C_3H_7OH \rightarrow C_3H_6 + H_2O, \quad (6.66)$$

$$\text{н-}C_4H_9OH \rightarrow \text{н-}C_4H_8 + H_2O, \quad (6.66)$$

$$\text{изо-}C_4H_9OH \rightarrow \text{изо-}C_4H_8 + H_2O. \quad (6.67)$$

Дегидратация первичных спиртов при относительно низких температурах может сопровождаться образованием простых эфиров, например:

$$2C^2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5. \quad (6.68)$$

Для исследования кинетики и селективности реакций (6.64)—(6.67) используют реактор полного вытеснения (см. рис. 39, 40) или проточно-циркуляционный реактор полного смешения (см. рис. 45). Для наработки соответствующих газов в лабораторных условиях используют реактор вытеснения. В качестве катализатора используют оксид алюминия. Исходный спирт подают в реактор с помощью дозирующего насоса или капельной воронки (см. рис. 39). Система улавливания продуктов реакции обеспечивает сбор жидкого конденсата и газообразного продукта дегидратации (см. рис. 40).

Перед проведением кинетического эксперимента через реактор просасывают водоструйным насосом воздух при температуре 350 °С с объемной скоростью 4 мин$^{-1}$ до прекращения выделения воды из реактора. После этого устанавливают заданную температуру в реакторе, отключают водоструйный насос и включают подачу исходного спирта. Через 5 мин после начала подачи спирта выливают конденсат из приемника и начинают отбор газа в газометр.

После окончания подачи заданного количества спирта в реактор прекращают отбор газа в газометр, замеряют объем газа и сливают конденсат из приемника. Если конденсат состоит из двух слоев, определяют массу органического и водного слоя и состав органического слоя анализируют с помощью ГЖХ. Газовую пробу из газометра анализируют с помощью ГЖХ по методике, описанной в разд. 6.4.8.

По результатам анализа и значениям замеренного количества исходного спирта и образовавшихся продуктов реакции за время опыта рассчитывают конверсию и условное время пребывания.

Температуру в реакторе фиксируют в интервале 220—450 °С, условное время пребывания варьируют в пределах $m_к/F_{A,0} = 100 \div 800$ (с·кг кат)/моль.

Индивидуальное задание: провести балансовый опыт, получить зависимости конверсии и селективности от условного времени пребывания в реакторе полного вытеснения или полного смешения для одной из реакций (6.64)—(6.67), по зависимости конверсии от условного времени пребывания подобрать кинетическое уравнение и его параметры для одной из реакций (6.64)—(6.67).

Анализ жидких продуктов реакции

Жидкие продукты реакции анализируют на хроматографе с детектором по теплопроводности. Для расшифровки хроматограмм используют метод нормировки с поправочными коэффициентами (см. в разд. 2.6).

Условия хроматографирования:

Колонка, мм	2000×4
Твердая фаза — хроматон N-AW-HMDS, размер частиц, мм	0,20—0,40
Жидкая фаза — апиезон L, % (масс.)	15
Температура, °С	
колонки	100
испарителя	200
Ток детектора, мА	120
Скорость газа-носителя (гелия), мл/мин	50
Скорость диаграммной ленты, мм/мин	15

Остальные параметры анализа подбирают в процессе выполнения работы.

6.3.10. Гидратация ацетилена (получение ацетальдегида)

Гидратацию ацетилена по реакции М. Г. Кучерова

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow{[Hg^+]} CH_3CHO \quad (6.69)$$

проводят путем барботирования ацетилена через 10—20%-ую серную кислоту, содержащую 0,02—0,04 моль/л растворенного сульфата ртути ($HgSO_4$) (катализатор) при 70—95°С. Реакция (6.69) в этих условиях сопровождается побочной конденсацией ацетальдегида с образованием кротонового альдегида и смол:

$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3CH{=}CHCHO + H_2O \rightarrow \text{Смолы} \qquad (6.70)$$

и восстановлением солей ртути ацетальдегидом с превращением их в неактивную форму:

$$CH_3CHO + 2Hg^{2+} + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 2Hg^{+} + 2H^{+}. \qquad (6.71)$$

Доля этих реакций сводится к минимуму при подаче в реактор избытка ацетилена для непрерывной отдувки ацетальдегида и путем добавки соли трехвалентного железа $Fe_2(SO_4)_3$ в некотором избытке (10—20%) по отношению к соли ртути. Соль Fe(III) регенерирует восстановленную форму ртути:

$$Fe^{3+} + Hg^{+} \rightarrow Fe^{2+} + Hg^{2+}. \qquad (6.72)$$

Кинетику реакции (6.69) исследуют в барботажном реакторе (см. рис. 38, *б*). Ловушку *4*, изображенную на рисунке, не используют или заполняют ее водой до перелива. Ацетилен подают из газометра или баллона, замеряя его расход реометром. Реакционные газы на выходе из реактора пропускают через осушительную колонку с хлоридом кальция. Образующийся ацетальдегид конденсируют в ловушке, охлаждаемой сухим льдом с ацетоном.

Для приготовления раствора катализатора в коническую колбу загружают необходимое количество оксида двухвалентной ртути, сульфата трехвалентного железа и воды. При перемешивании осторожно добавляют концентрированную серную кислоту. После полного растворения оксида ртути и сульфата железа раствор катализатора заливают в реактор.

Для приготовления охлаждающей смеси в сосуд Дьюара емкостью 1 л наливают 700 мл ацетона и осторожно добавляют небольшие кусочки (5×5 см) сухого льда до полного прекращения вспенивания ацетона (работу ведут в защитных очках). В полученную емкость погружают предварительно взвешенную с заглушками ловушку, заглушки снимают и ловушку присоединяют к установке.

Внимание! Работы по приготовлению катализаторного раствора и охлаждающей смеси ведут под тягой в резиновых перчатках и защитных очках.

Для пуска установки включают обогрев реактора и устанавливают температуру в интервале 70—95°С. Включают подачу ацетилена с заданной объемной скоростью 0,3—3,0 мин$^{-1}$. В ходе опыта обеспечивают постоянство расхода ацетилена с заданной скоростью.

После окончания подачи ацетилена выключают обогрев реактора и сразу отсоединяют от барботера линию ацетилена для предотвращения засасывания в нее катализаторного раствора. Затем отсоединяют от установки ловушку, закрывают отверстия заглушками, вынимают из сосуда Дьюара и выдерживают при комнатной температуре до прекращения конденсации влаги на поверхности ловушки. После этого ловушку тщательно обтирают фильтровальной бумагой, взвешивают с точностью до 0,01 г и определяют массу полученного ацетальдегида.

По результатам эксперимента рассчитывают значение скорости реакции.

Варианты индивидуальных заданий: по зависимости скорости реакции от скорости подачи ацетилена найти кинетическую область протекания реакции для заданного состава катализатора и температуры; найти зависимость скорости реакции от концентрации компонентов катализаторного раствора, изменяя их в указанных выше пределах; найти зависимость скорости реакции от температуры для заданного состава катализатора.

1. ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРАКТИКУМЕ

Обозначения: в. — возгоняется; р. — растворяется; рг. — реагирует; рз. — разлагается; т. р. — трудно растворяется; в скобках указана температура (°С), при которой определена данная константа; * — плотность абсолютная в кг/м³; ** — растворимость в см³/100 г воды

Название	Формула	Молекулярная масса	Относительная плотность при 20 °С	Температура, °С		Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г
				плавления	кипения	
Азот	N_2	28,01	1,25*	—209,9	—195,8	2,33** (0)
Азотная кислота	HNO_3	63,01	1,50	—42	86	∞
Аммиак	NH_3	17,03	—	—77,7	—33,4	89,9
Бихромат калия	$K_2Cr_2O_7$	294,19	2,68	398	500 рз.	4,7 (0)
Бром	Br_2	159,81	3,12	—7,2	58,8	3,6
Бромид кобальта	$CoBr_2$	218,75	4,91 (25)	рз.	—	119 (25)
Бромид натрия	$NaBr$	102,90	3,21	755	1392	94,6 (25)
Водород	H_2	2,016	0,0899*	—259,14	—252,5	1,91** (25)
Гидроксид калия	KOH	56,11	2,04	410	1320	95,3 (0)
Гидроксид кальция	$Ca(OH)_2$	74,09	2,24	580 (—H_2O)	—	0,15 (25)
Гидроксид натрия	$NaOH$	40,0	2,13	327,6	1378	107
Гидроксиламингидрохлорид	$NH_2OH \cdot HCl$	69,49	1,67 (17)	151	рз.	83 (17)
Гидрокарбонат натрия	$NaHCO_3$	84,01	2,20	160 (—CO_2)	—	9,6
Диоксид серы	SO_2	64,06	2,93*	—72,7	—10,1	22,8 (0)
Иод	I_2	253,81	4,93	113,5	184,4	0,03
Иодид калия	KI	166,01	3,13	686	1323	128,8 (0)
Карбид кальция	CaC_2	64,10	2,22	2300	—	рг.
Карбонат калия	K_2CO_3	138,21	2,43 (19)	891	рз.	111
Карбонат натрия	Na_2CO_3	105,99	2,53	854	рз.	21,5
Кислород	O_2	32,0	1,429* (0)	—218,4	—183	3,16** (25)
Молибден	Mo	95,94	10,2	2610	5560	—
Натрий	Na	22,99	0,97	97,8	892	рг.
Нитрат серебра	$AgNO_3$	169,9	4,35 (19)	212	444 рз.	228
Оксид кальция	CaO	56,08	3,37	2580	2850	рг.
Оксид ртути(II)	HgO	216,59	11,08	рз.	—	0,005 (25)
Оксид фосфора	P_2O_5	141,94	2,39	563 (под давл.)	347 возг.	рг.
Перманганат калия	$KMnO_4$	158,04	2,70	240 рз.	—	6,36
Пероксид водорода	H_2O_2	34,01	1,41 (22)	—0,46	рз.	∞
Ртуть	Hg	200,59	13,55	—38,89	357,3	—
Серная кислота	H_2SO_4	98,08	1,834	10,37	330 (98,3%)	∞
Сульфат железа(III)	$Fe_2(SO_4)_3$	399,88	3,10 (18)	408 рз.	—	т. р.
Сульфат кальция	$CaSO_4$	136,14	2,95	1450	—	0,18
Сульфат магния	$MgSO_4$	120,37	2,66	1127 рз.	—	33,7
Сульфат меди(II)	$CuSO_4$	159,60	3,60	200	650 рз.	20,2
Сульфат натрия	Na_2SO_4	142,04	2,70	890	—	52,9
Сульфат калия	K_2SO_4	174,27	2,66	1076	2000	7,4
Тетрасульфид натрия	Na_2S_4	174,23	—	275	—	р.
Тиосульфат натрия	$Na_2S_2O_3$	158,11	1,67	—	—	66,7 (18)
Фторид бора	BF_3	67,81	2,99*	—126,7	—99,9	106**
Хлор	Cl_2	70,91	3,21* (0)	—100,9	—34,6	310** (0)
Хлорид алюминия	$AlCl_3$	133,34	2,44 (25)	179,7 в.	—	рз.
Хлорид железа(III)	$FeCl_3$	161,21	2,9 (25)	309	—	74,4 (0)
Хлорид кальция	$CaCl_2$	110,99	2,51 (25)	772	1600	74,5
Хлорид натрия	$NaCl$	58,44	2,17	800,8	1413	35,7 (10)
Хлорид палладия	$PdCl_2$	177,3	4,0 (18)	500 рз.	—	р.
Хлороводород	HCl	36,46	64*1	—114,2	—85,1	82,3 (0)
Эфират фторида бора	$BF_3 \cdot (CH_3)_2O$	18,13	—	—	26,	—

2. ФИЗИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРАКТИКУМЕ

Обозначения: в. — возгоняется; р. — растворяется; т. р. — трудно растворяется; н. р. — не растворяется; рз. — разлагается; в скобках указана температура (°С), при которой определена данная константа; * — плотность абсолютная в кг/м³; ** — растворимость в см³/100 г воды

Название	Формула	Молекулярная масса	Относительная плотность при 20 °С	Температура, °С		Показатель преломления n_D^{20}	Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г
				плавления	кипения		
Аллиловый спирт	$CH_2{=}CHCH_2OH$	58,08	0,8550	—129	96,6	1,4134	∞
Аллилхлорид	$CH_2{=}CHCH_2Cl$	76,53	0,9380	—136,4	44,6	1,4154	н. р.
Ацетальдегид	CH_3CHO	44,05	0,783	—123,5	20,8	1,3316	∞
Ацетат калия	CH_3COOK	98,15	1,57 (25)	292	—	—	253
Ацетат кобальта	$(CH_3COO)_2Co\cdot 4H_2O$	249,08	1,705	140 (—4H_2O)	—	—	р.
Ацетат натрия	CH_3COONa	82,03	1,528	324	—	—	119 (0)
Ацетилен	$CH{\equiv}CH$	26,04	1,173*	—80,8	—	—	100**
Ацетон	CH_3COCH_3	58,08	0,792	—95,6	56,2	1,3591	∞
Ацетонитрил	$CH_3C{\equiv}N$	41,05	0,7857	—45,7	81,6	1,3442	∞
Бензальдегид	C_6H_5CHO	106,13	1,0415	—26	178,1	1,5463	0,33
Бензиламин	$C_6H_5CH_2NH_2$	107,16	0,9813	—	185	1,5401	∞
Бензиловый спирт	$C_6H_5CH_2OH$	108,15	1,0419	—15,3	205,4	1,5346	р.
Бензилхлорид	$C_6H_5CH_2Cl$	126,59	1,100 (25)	—39	179,3	1,5341	—
Бензойная кислота	C_6H_5COOH	122,13	1,266 (15)	122,4	249	1,504 (132)	т. р.
Бензол	C_6H_6	78,11	0,879	5,5	80,1	1,5017	0,08
Бутадиен	$CH_2{=}CHCH{=}CH_2$	54,09	0,621 (0)	—168,9	—4,4	1,4992 (—25)	н. р.
Бутандиол-1,4	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	90,12	1,0171	20,1	235 (230)	1,4460	∞
н-Бутанол	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	74,12	0,810	—80	117,7	1,3991	9 (15)
втор-Бутанол	$CH_3CH_2CH(OH)CH_3$	74,12	0,806	—114,7	99,5	1,3924	12,5
трет-Бутанол	$(CH_3)_3COH$	74,12	0,789	25,5	82,8	1,3878	р.
Бутен-1	$CH_3CH_2CH{=}CH_2$	56,12	0,595	—108,4	—6,3	1,3792 (—25)	н. р.
транс-Бутен-2	$CH_3CH{=}CHCH_3$	56,12	0,604	—105,6	0,9	1,3848 (—25)	н. р.
цис-Бутен-2	$CH_3CH{=}CHCH_3$	56,12	0,621	—138,9	3,7	1,3931 (—25)	н. р.
Бутендиол-1,4	$HOCH_2CH{=}CHCH_2OH$	88,12	1,0698	4	235	1,4782	р.
н-Бутиламин	$CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$	73,14	0,7414	—49,1	77,8	1,4031	∞
н-Бутилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	116,2	0,883	—77,9	126,5	1,3941	0,7
н-Бутилкарбитол	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_2OH$	162,23	0,9553	—68,1	231	1,4321	∞
Бутиндиол-1,4	$HOCH_2C{\equiv}CCH_2OH$	86,09	—	58	238	1,4804	р.
о-трет-Бутилфенол	$(CH_3)_3CC_6H_4OH$	150,22	0,9783	—	221	1,5160	—
м-трет-Бутилфенол	$(CH_3)_3CC_6H_4OH$	150,2	—	41,5	240	—	—
п-трет-Бутилфенол	$(CH_3)_3CC_6H_4OH$	150,2	0,908	101	239,5	1,4787 (114)	—
н-Бутоксиэтанол	*н*-$C_4H_9OCH_2CH_2OH$	118,18	0,9015	—	171	1,4198	∞
Винилиденхлорид	$CH_2{=}CCl_2$	96,94	1,218	—122,5	31,7	1,4249	н. р.
Глицидиловый спирт	$H_2C{-}CHCH_2OH$ (—O— цикл)	74,08	1,117	—	56,5 (11)	1,4243 (16)	р.
Гексахлорэтан	CCl_3CCl_3	236,74	2,091	—	185,6 (8)	—	—
Гидропероксид изопропилбензола	$C_6H_5C(CH_3)_2OOH$	152,2	1,062	—	100,5 (8)	1,5246	—
Гидрохинон	$C_6H_4(OH)_2$	110,1	1,358	170,5	286,2	—	5,9 (15)
Глицерин	$CH_2OHCHOHCH_2OH$	92,11	1,261	17,9	290 рз.	1,4746	∞
Диацетоновый спирт	$CH_3COCH_2C(CH_3)_2OH$	116,2	0,939	—44,0	164	1,4213	∞
Дибензилоксид	$C_6H_5CH_2OCH_2C_6H_5$	198,27	1,0428	3,6	298	1,5168	н. р.
Дибутилфталат	$C_6H_4(COOC_4H_9)_2$	278,4	1,005	—35	340	1,4911	н. р.
Диизобутиламин	$[(CH_3)_2CHCH_2]_2NH$	129,25	0,7670	—60	159	1,4177	р.
Дибутиловый эфир	$(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2O$	130,2	0,769	—95,3	142	1,3992	н. р.
о-Диизопропилбензол	$C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$	162,28	0,8701	—56,7	204	1,4960	н. р.
м-Диизопропилбензол	$C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$	162,28	0,8559	—63,1	203,2	1,4883	н. р.
п-Диизопропилбензол	$C_6H_4[CH(CH_3)_2]_2$	162,28	0,8568	—17,1	210,3	1,4898	н. р.
4,4-Диметилдиоксан-1,3	$(CH_3)_2CCH_2CH_2OCH_2$ (—O— цикл)	116,2	0,963	—	133,4	1,4238	—
Диметилфенилкарбинол	$C_6H_5C(CH_3)_2OH$	136,0	0,941	—33,1	176,8	1,4975	р.
Диметилформамид	$HCON(CH_3)_2$	73,09	0,9487	—60,5	149	1,4305	∞
Диоксан	$OCH_2CH_2OCH_2CH_2$ (цикл)	88,12	1,0337	11,8	101	1,4224	∞
Дифенилолпропан	$(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$	228,3	—	156	251	—	т. р.
о-Дихлорбензол	*о*-$C_6H_4Cl_2$	147,01	1,3048	—17,0	180,5	1,5515	н. р.
п-Дихлорбензол	*п*-$C_6H_4Cl_2$	147,01	1,241 (63)	53,5	174,5	1,5285 (60)	—
2,4-Дихлорфенол	2,4-$C_6H_3(OH)Cl_2$	163,01	—	45	210	—	2,6 (25)
2,6-Дихлорфенол	2,6-$C_6H_3(OH)Cl_2$	163,01	—	67	219	—	0,46

Название	Формула	Молекулярная масса	Относительная плотность при 20 °C	Температура, °C		Показатель преломления n_D^{20}	Растворимость в воде при 20 °C, г/100 г
				плавления	кипения		
1,2-Дихлорэтан	CH_2ClCH_2Cl	98,96	1,235	—35,4	83,5	1,4448	т. р.
о-Диэтилбензол	$C_6H_4(CH_2CH_3)_2$	134,22	0,880	—31,2	183,4	1,5033	н. р.
п-Диэтилбензол	$C_6H_4(CH_2CH_3)_2$	134,22	0,862	—42,85	183,8	1,4967	н. р.
Диэтиловый эфир	$(CH_3CH_2)_2O$	74,12	0,714	—117,6	35,6	1,3542 (17)	7,5
н-Додециловый спирт	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$	186,32	0,8309	26	256	—	н. р.
Изопентилацетат	$CH_3COOC_5H_{11}$	130,2	0,867	—78,5	142,5	1,4003	0,2
Изобутанол	$(CH_3)_2CHCH_2OH$	74,12	0,805	—108,0	108,4	1,3968	9,5 (18)
Изобутилацетат	$CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	116,2	0,872	—98,9	116,5	1,3907	0,63 (25)
Изобутилен	$(CH_3)_2C{=}CH_2$	56,12	0,594	—140,4	—6,9	1,3926 (—25)	н. р.
Изопентанол	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$	88,20	0,810	—117,2	130,5	1,4075	2,6 (22)
Изопрен	$CH_2{=}C(CH_3)CH{=}CH_2$	68,13	0,681	—146,0	34,0	1,4219	н. р.
Изопропилбензол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	120,2	0,862	—96,0	152,5	1,4930	н. р.
Изопропиловый спирт	$CH_3CH(OH)CH_3$	60,10	0,786	—89,5	82,5	1,3776	∞
Капролактам	$CH_2(CH_2)_4CO$ (цикл через —NH—)	113,2	1,02 (75)	70,0	139 (12)	1,4768 (75)	400
о-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,2	0,881	—25,2	144,4	1,5071 (17)	н. р.
п-Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106,2	0,861	13,2	138,4	1,5004	н. р.
Малеиновый ангидрид	$OCCH{=}CHCO$ (цикл через —O—)	98,06	0,934	54,0	202 (в)	—	16,3 (30)
Метан	CH_4	16,04	0,717*	—182,5	—161,6	—	9**
Метанол	CH_3OH	32,04	0,792	—93,9	64,9	1,3288	∞
Метальдегид	$(CH_3CHO)_{4-6}$	$(44,05)_{4-6}$	—	112 в.	—	—	н. р.
Метилизобутилкетон	$CH_3COCH_2CH(CH_3)_2$	100,2	0,8017	—84,7	116,9	1,3960	1,9
Метиловый эфир *п*-толуиловой кислоты	$CH_3C_6H_4COOCH_3$	150,2	—	33,2	222,5	—	н. р.
Метилциклопентан	$C_5H_9CH_3$	84,16	0,749	—140,5	72,0	1,4098	н. р.
Метоксиэтанол	$CH_3OCH_2CH_2OH$	76,11	0,9647	—85,1	125,0	1,4024	∞
Миристиновый спирт	$CH_3(CH_2)_{12}CH_2OH$	214,4	0,824 (39)	39	263,2	—	н. р.
Монобутиловый эфир триэтиленгликоля	$C_4H_9(OCH_2CH_2)_3OH$	206,29	0,9890	—	278	1,4389	∞
Монохлоруксусная кислота	$CH_2ClCOOH$	94,5	1,4043 (40)	52,5	187,8	1,4351 (55)	р.
Окись мезитила	$CH_3COCH{=}C(CH_3)_2$	98,2	0,865	—52,9	129,8	1,4440	т. р.
н-Октан	C_8H_{18}	114,2	0,703	—56,8	124,7	1,3975	0,002
н-Октанол	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	130,23	0,8270	16,7	194,4	1,4295	н. р.
Паральдегид	$(CH_3CHO)_3$	132,2	0,994	12,6	124,4	1,4049	8,3 (40)
н-Пентадекан	$C_{15}H_{32}$	212,5	0,7685	10	270,6	1,4315	н. р.
Пентахлорэтан	$CHCl_2CCl_3$	202,3	1,680	—29	162	1,5025	0,05
Пентаэритрит	$C(CH_2OH)_4$	136,2	—	262	276 (30)	—	5,56 (15)
н-Пентилацетат	$CH_3COO(CH_2)_4CH_3$	130,2	0,8790	—	149,3	1,4012	0,18
н-Пентанол	$CH_3(CH_2)_4OH$	88,2	0,814	—79	137,8	1,4101	2,7 (22)
Пиридин	C_5H_5N	79,1	0,9819	—42	115,5	1,5095	∞
Пропилен	$CH_3CH{=}CH_2$	42,08	1,915*	—185,3	—47,4	—	45**
Стеарат кобальта	$[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Co$	625,89	—	—	—	—	—
Стирол	$C_6H_5CH{=}CH_2$	104,2	0,906	—30,6	145,2	1,5468	н. р.
Терефталевая кислота	$C_6H_4(COOH)_2$	166,1	—	300 в.	—	—	т. р.
1,2,3,4-Тетрабромбутан	$CH_2BrCHBrCHBrCH_2Br$	373,71	—	118	180 (60)	—	н. р.
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$CHCl_2CHCl_2$	167,85	1,595	—36	145,9	1,4940	0,13

Название	Формула	Молекулярная масса	Относительная плотность при 20 °С	Температура, °С плавления	Температура, °С кипения	Показатель преломления n_D^{20}	Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г
1,1,1,2-Тетрахлорэтан	CCl_3CH_2Cl	167,85	1,540	—70,2	130	1,492	0,11
Тетрахлорэтилен	$CCl_2{=}CCl_2$	165,83	1,625	—22	121	1,5044	0,04
Тетраэтиламинобромид	$(CH_3CH_2)_4NBr$	210,17	1,3970	—	—	—	р.
Тиогликолевая кислота	$HSCH_2COOH$	92,12	1,3253	—16,5	120	1,5030	∞
Трифенилфосфин	$(C_6H_5)_3P$	262,3	1,075 (80)	80	360	1,6358 (80)	н. р.
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92,1	0,867	—95	110,6	1,4961	0,047 (16)
п-Толуиловая кислота	$CH_3C_6H_4COOH$	136,2	—	182	275	—	и. р.
п-Толуолсульфокислота	$CH_3C_6H_4O_2OH$	172,2	—	92	140	—	р.
2,4,6-Трихлорфенол	$Cl_3C_6H_3OH$	197,46	1,490 (75)	68	244,5	—	0,08 (25)
1,1,1-Трихлорэтан	CCl_3CH_3	133,41	1,339	—32,8	74,1	1,4379	0,13
1,1,2-Трихлорэтан	$CHCl_2CH_2Cl$	133,41	1,440	—36,5	113,8	1,4714	т. р.
Трихлорэтилен	$CCl_2{=}CHCl$	131,38	1,464	—86,4	89	1,4773	0,1
1,2,4-Триэтилбензол	$C_6H_3(C_2H_5)_3$	162,28	0,8738	—	—	1,5024	и. р.
1,2,5-Триэтилбензол	$C_6H_3(C_2H_5)_3$	162,28	0,8631	—66,5	204	1,4969	и. р.
Уксусная кислота	CH_3COOH	60,05	1,059	16,6	118,1	1,3598 (25)	∞

Название	Формула	Молекулярная масса	Относительная плотность при 20 °С	Температура, °С плавления	Температура, °С кипения	Показатель преломления n_D^{20}	Растворимость в воде при 20 °С, г/100 г
Уксусный ангидрид	$(CH_3CO)_2O$	102,09	1,082	—73,1	140,0	1,3901	р. з.
Фенилизоцианат	C_6H_5NCO	119,12	1,0956	—	162 (751)	1,5368	р. з.
Фенилуксусная кислота	$C_6H_5CH_2COOH$	136,16	1,091 (77)	77	265,5	—	т. р.
Феноксиэтанол	$C_6H_5OCH_2CH_2OH$	138,17	1,1020 (22)	—	237	1,5340	и. р.
Фенол	C_6H_5OH	94,11	1,071 (25)	43	182	1,5403 (45)	8,2 (15)
Формальдегид	CH_2O	30,03	—	—92	—21	—	р.
Фталевый ангидрид	$C_6H_4(CO)_2O$	148,1	1,527	131,6	295,1	—	р. з.
Хлорбензол	C_6H_5Cl	112,7	1,107	—45,2	132,1	1,5248	0,049 (30)
м-Хлорфенилизоцианат	*м*-ClC_6H_4NCO	153,57	—	—	113 (43)	—	—
о-Хлорфенол	*о*-ClC_6H_4OH	128,56	0,908 (114)	99	237	—	р.
м-Хлорфенол	*м*-ClC_6H_4OH	128,56	1,241 (18)	7	175,6	—	2,85
п-Хлорфенол	*п*-ClC_6H_4OH	128,56	1,268 (25)	32,8	214	—	2,6 (25)
Хлороформ	$CHCl_3$	119,4	1,483	—63,5	61,7	1,4459	т. р.
Циклогексан	C_6H_{12}	84,16	0,779	6,6	81,7	1,4266	н. р.
Циклогексанол	$C_6H_{11}OH$	100,2	0,962	23,9	160	1,461 (37)	3,6
Циклогексанон	$C_6H_{10}O$	98,2	0,947	—45	155	1,4507	р.
Циклогексаноноксим	$CH_2(CH_2)_4C{=}NOH$	113,2	—	90,0	206 (10)	—	—
Циклогексен	C_6H_{10}	82,15	0,810	—103,7	83,3	1,4451 (22)	н. р.
Циклогексеноксид	$C_6H_{10}O$	98,2	0,966	—10	131,5	1,4519	н. р.
Щавелевая кислота	HOOC—COOH	90,04	1,900	189,5	100 в.	—	8,6
Этанол	CH_3CH_2OH	46,07	0,789	—114,6	78,4	1,3614	∞
Этилбензол	$C_6H_5C_2H_5$	106,2	0,867	—94,9	136,2	1,4959	н. р.
Этилен	$CH_2{=}CH_2$	28,05	1,260*	—169,2	—103,7	—	25,6** (0)
Этиленгликоль	CH_2OHCH_2OH	62,07	1,108	—11,5	198	1,4318	∞
Этиленоксид	CH_2—CH_2O (цикл)	44,05	0,882 (10)	—111,3	10,7	1,3596 (7)	∞
Этоксиэтанол	$C_2H_5OCH_2CH_2OH$	90,12	0,9297	—	135	1,4080	∞
Эпихлоргидрин	H_2C—$CHCH_2Cl$ (через O)	92,53	1,180	—48	116,5	1,4361	5,0
Янтарный ангидрид	$OCCH_2CH_2CO$ (—O—)	100,08	1,2340	119,6	261	—	н. р.

3 ОСУШИТЕЛИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Вещества, используемые для осушения жидких и газообразных веществ, характеризуются эффективностью и мощностью высушивания. Эффективность высушивания определяется давлением водяного пара в воздухе над осушаемым веществом, а мощность — количеством воды, которое удерживается или реагирует с одним молем осушителя.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ И МОЩНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ОСУШИТЕЛЕЙ ПРИ 25 °С И 0,1013 МПа

Осушитель	Масса паров воды в 1 л воздуха, мг	Мощность	Осушитель	Масса паров воды в 1 л воздуха, мг	Мощность
P_2O_5	0,000025	1	NaOH (плавленый)	0,16	—
Силикагель	0,001	—	CaO	0,2	1
KOH (плавленый)	0,002	—	$CaCl_2$	0,33	6
H_2SO_4 (100%-я)	0,003	—	$CuSO_4$	1,4	2 (5)
Al_2O_3	0,003	2	Na_2SO_4	—	7 (10)
$CaSO_4$	0,004	2	$MgSO_4$	—	7

ВЕЩЕСТВА И ОСУШИТЕЛИ, КОТОРЫЕ ИСПОЛЬЗУЮТ ДЛЯ ВЫСУШИВАНИЯ

Осушаемые вещества	Осушители
Жидкости*	
Углеводороды насыщенные**	CaO, $CaCl_2$, P_2O_5, Na
Спирты	K_2CO_3, Na_2SO_4, $CuSO_4$, CaO, Ca
Альдегиды	$CaCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$
Кетоны	K_2CO_3, Na_2SO_4, $MgSO_4$
Кислоты	Na_2SO_4, $MgSO_4$
Эфиры простые	$CaCl_2$, $CuSO_4$, Na
Эфиры сложные	Na_2SO_4, $MgSO_4$, $CaCl_2$
Фенолы	Na_2SO_4, $MgSO_4$
Амины	NaOH, KOH, K_2CO_3, CaO, BaO
Нитрилы	K_2CO_3, Na_2SO_4, $MgSO_4$
Нитросоединения	$CaCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$
Алкил(арил)галогениды	$CaCl_2$, P_2O_5, Na_2SO_4, $MgSO_4$
Олефины	$CaCl_2$, Na_2SO_4, $MgSO_4$
Газы	
H_2, O_2, N_2, CO_2, O_2, CH_4	$CaCl_2$, P_2O_5, H_2SO_4, силикагель
NH_3 и низкокипящие амины	KOH, CaO, BaO
Газообразные олефины	$CaCl_2$, охлажденная H_2SO_4
Ацетилен	NaOH, P_2O_5

* При высушивании жидких веществ во избежание потерь не следует допускать избытка осушителя.

** Щелочные металлы применяют лишь для удаления небольших количеств растворенной воды из углеводородов и простых эфиров.

4. АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ С ВОДОЙ

Вещество	$T_{кип}$ чистого вещества, °С	Азеотропная смесь		Состав органического и водного слоев после конденсации при 20 °С, % (масс.)	
		$T_{кип}$, °С	содержание воды, % (масс.)	органический слой	водный слой
Углеводороды					
Бензол	80,1	69,3	8,9	99,94	0,07
Вода	100,0			0,06	99,93
Гептан	98,4	79,2	12,9	99,98	0,01
Вода	100,0			0,02	99,99
Изопропилбензол	152,5	95,0	43,8	99,95	0,01
Вода	100,0			0,05	99,99
Стирол	145,2	93,9	40,9	99,95	0,03
Вода	100,0			0,05	99,97
Толуол	110,6	85,0	20,2	99,95	0,06
Вода	100,0			0,05	99,94
Циклогексан	81,4	69,8	8,4	99,99	0,01
Вода	100,0			0,01	99,99
Этилбензол	136,2	92,0	33,0	99,95	0,02
Вода	100,0			0,05	99,98
Кислородсодержащие соединения					
Бутанол	117,7	93,0	44,5	79,9	7,7
Вода	100,0			20,1	92,3
Бутилацетат	126,5	90,7	27,1	98,8	0,68
Вода	100,0			1,2	99,32
Диэтилоксид	35,6	34,15	1,26	—	—
Вода	100,0			—	—
Изобутанол	108,4	89,7	30,0	85,0	8,7
Вода	100,0			15,0	91,3
Изобутилацетат	116,5	87,4	16,5	—	—
Вода	100,0			—	—
Изопентанол	130,5	95,2	49,6	—	—
Вода	100,0			—	—
Изопентилацетат	142,5	93,8	36,3	—	—
Вода	100,0			—	—
Изопропанол	82,5	80,4	12,2	—	—
Вода	100,0			—	—
Пентанол	137,8	95,4	55,0	—	—
Вода	100,0			—	—
Пентилацетат	149,3	95,2	41,0	—	—
Вода	100,0			—	—
Уксусная кислота	118,1	76,6	97,0	—	—
Вода	100,0			—	—
Циклогексанол	160,0	97,8	69,5	—	—
Вода	100,0			—	—
Циклогексанон	155,0	95,0	61,6	—	—
Вода	100,0			—	—
Этанол	78,4	78,17	4,4	—	—
Вода	100,0				

Вещество	$T_{кип}$ чистого вещества, °С	Азеотропная смесь		Состав органического и водного слоев после конденсации при 20 °С, % (масс.)	
		$T_{кип}$, °С	содержание воды, % (масс.)	органический слой	водный слой
Галогенсодержащие соединения					
Аллилхлорид	44,6	43,0	2,2	—	—
Вода	100,0			—	—
1,2-Дихлорэтан	83,5	71,6	8,2	—	—
Вода	100,0			—	—
1,1,2-Трихлорэтан	113,8	86,0	16,4	99,95	0,45
Вода	100,0			0,05	99,55
1,1,2-Трихлорэтилен	87,1	73,1	6,3	99,98	0,2
Вода	100,0			0,02	99,8
Хлорбензол	132,0	90,2	28,4	—	—
Вода	100,0			—	—

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Берлин А. Я.* Техника лабораторной работы в органической химии. М.: Химия, 1973. 268 с.
2. Промышленные хлорорганические продукты: Справочник / Под ред. Л. А. Ошина. М.: Химия, 1978. 654 с.
3. Хроматография: Практическое применение метода. В 2-х частях: Пер. с англ./Под ред. Э. Хефтмана. М.: Мир, 1986. Ч. 1. 336 с. Ч. 2. 422 с.
4. *Клещева М. С., Завьялов Ю. М., Коржова И. Т.* Газохроматографический анализ в производстве полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1978. 222 с.
5. *Петрова Л. Н., Зеленецкая А. А., Скворцова А. Б.* Анализ синтетических душистых веществ и эфирных масел. М.: Пищевая промышленность, 1972. 334 с.
6. *Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швец В. Ф.* Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. 2-е изд./Под общей ред. Н. Н. Лебедева. М.: Химия, 1984. 375 с.
7. *Лебедев Н. Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 4-е изд. М.: Химия, 1988. 589 с.
8. Справочник химика. Т. 2. 3-е изд. Л.: Химия, 1971. 1168 с.
9. Справочник химика. Т. 4. 2-е изд. М. — Л., Химия, 1965, 920 с.